

AKADEMIA MORSKA W SZCZECINIE



WYDZIAŁ MECHANICZNY



mgr inż. Ewelina Kostecka

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Technologiczne uwarunkowania recyklingu
biokompozytów oparte na teorii cukrowo-
białkowej kondensacji**

Praca wykonana pod kierunkiem:

dr hab. inż. Doroty Czarneckiej-Komorowskiej - promotor

dr inż. Katarzyny Bryll - promotor pomocniczy

Szczecin 2021

Pracę dedykuję tym, którzy wierzyli we mnie, zanim ja zdążyłam uwierzyć...

Spis treści

Wstęp	6
1. Ogólna charakterystyka kompozytów polimerowych i ich przetwórstwo	9
1.1. Materiały kompozytowe.....	9
1.2. Rola osnowy i jej rodzaje stosowane w kompozytach polimerowych.....	12
1.3. Rola wzmocnienia i jego rodzaje stosowane w kompozytach polimerowych..	14
1.3.1. Włókniste elementy wzmacniające.....	14
1.3.2. Cząstki wzmacniające osnowę polimerową	17
1.3.3. Naoelementy jako materiał wzmocnienia.....	18
1.4. Recykling i prawodawstwo dotyczące odpadów	21
1.4.1. Recykling materiałów polimerowych.....	21
1.4.2. Prawodawstwo zasad gospodarki odpadów.....	23
2. Biopolimery, biokompozyty i ich przetwórstwo (kompostowanie)	26
2.1. Biopolimery	26
2.2. Biokompozyty	31
2.3. Kompostowanie biopolimerów i biokompozytów.....	33
2.4. Powstawanie substancji próchnicznych oraz teoria cukrowo-białkowej kondensacji	41
2.4.1. Powstawanie substancji próchnicznych.....	42
2.4.2. Teorie powstawania związków próchnicznych	43
3. Teza i cel pracy.....	49
4. Metodyka badań własnych, technologia wytwarzania i przetwarzania biokompozytów oraz materiał badawczy.....	51
4.1. Plan badań.....	51
4.2. Metody badań	53
4.2.1. Badanie DSC właściwości termicznych	53
4.2.2. Badania makroskopowe	53
4.2.3. Badania gęstości metodą hydrostatyczną	53

4.2.4.	Badanie nasiąkliwości (chłonności) wody.....	54
4.2.5.	Badanie udarności metodą Charpy'ego	56
4.2.6.	Pomiar ubytku masy w czasie metodą grawimetryczną	57
4.2.7.	Badania twardości metodą Shore'a	57
4.2.8.	Ocena mikrostruktury przy pomocy mikroskopu elektronowego (SEM)	58
4.2.9.	Pomiar lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego.....	58
4.3.	Technologia wytwarzania oraz przetwarzania (recyklingu) biokompozytów PLA/HNT	60
4.3.1.	Przedmiot badań	60
4.3.2.	Wytwarzanie biokompozytów polilaktydowo/haloizytowych	60
4.3.3.	Technologie recyklingu biokompozytów PLA/HNT	62
4.4.	Materiał badawczy	72
5.	Właściwości mechaniczne i fizykochemiczne wytwarzanych biokompozytów ...	73
5.1.	Analiza właściwości mechanicznych i fizykochemicznych biokompozytów ..	73
5.1.1.	Analiza właściwości termicznych biokompozytów PLA/HNT	73
5.1.2.	Analiza lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego.....	75
5.1.3.	Analiza gęstości biokompozytów	75
5.1.4.	Analiza nasiąkliwości biokompozytów	76
5.1.5.	Analiza twardości biokompozytów	81
5.1.6.	Analiza udarności biokompozytów	81
5.1.7.	Analiza wytrzymałości na rozciąganie biokompozytów	83
5.2.	Analiza właściwości materiałów po procesie recyklingu.....	85
5.2.1.	Analiza twardości biokompozytów po procesie kompostowania.....	85
5.2.2.	Analiza ubytku masy biokompozytów po procesie kompostowania.....	87
5.2.3.	Analiza lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego biokompozytów po procesie kompostowania	89
5.2.4.	Analiza makroskopowa struktury biokompozytów po kompostowaniu...	91

5.2.5. Analiza mikrostruktury biokompozytów PLA/HNT przed procesem kompostowania i po procesie kompostowania techniką SEM	96
6. Podsumowanie i wnioski.....	102
Literatura	115
Spis rysunków	129
Spis tabel.....	134
Streszczenie	135
Abstract.....	136

Wstęp

Polimerowe materiały kompozytowe mogą być niezwykle korzystnym rozwiązaniem w wielu aspektach technologii inżynierskiej [7, 24, 25, 49]. Mogą jednak również w dużym stopniu zagrażać środowisku naturalnemu. Lau i inni określili główne problemy związane z eksploatacją kompozytów polimerowych [69, 110]. Stwierdzono, że niektóre kompozyty polimerowe wzmocnione włóknami, np. węglowymi są zbyt mocne, a zatem trudne do rozdrabniania i rozkładania się. Koszt wytwarzania polimerowych materiałów jest niekiedy zbyt duży, natomiast recykling materiałów kompozytowych jest bardzo skomplikowany ze względu na toksyny uwalnianie podczas procesu dekompozycji oraz długi czas ich rozkładu [75, 110]. Proces rozpadu może zachodzić w sposób naturalny, jak np. pod wpływem temperatury, wilgoci, światła słonecznego, czy wody morskiej. Z tych powodów zanieczyszczenie odpadami z kompozytów jest bardzo szkodliwe dla środowiska naturalnego i niepokoi wielu badaczy [28, 71, 102, 110, 140], którzy próbują rozwiązać problem ich utylizacji. Przykładowo Li W., Tse H. i Fok L. opisali zagrożenia wynikające z ogromnej ilości odpadów w morzach, którzy przeanalizowali [71] potencjalne wchłanianie zanieczyszczeń hydrofobowych, powstałych w wyniku procesu destrukcji polimerowych materiałów kompozytowych, ang. *Polymer Matrix Composites* (PMC).

W innej pracy [140] skoncentrowano się na projektowaniu i zarządzaniu procesem wycofywania kompozytów z eksploatacji oraz charakterystyce nowych technologii separacji i przetwarzania w zakresie recyklingu materiałów kompozytowych. Rhim, Park i Ha zauważyli [102], że istnieje pilna potrzeba opracowania biodegradowalnych produktów na bazie kompozytów polimerowych do produkcji przedmiotów jednorazowego wielorakiego użytku. Wskazali oni [102] na ogromne zalety środowiskowe biotworzyw w porównaniu z tworzywami sztucznymi pochodzenia petrochemicznego, takie jak, mniejsza emisja dwutlenku węgla podczas produkcji i kompostowania, przyjazność dla środowiska, brak szkodliwych skutków ubocznych, itp.

Ze względu na coraz bardziej restrykcyjne normy środowiskowe istotne jest zatem stosowanie materiałów, tzw. „przyjaznych dla środowiska”. Polimery pochodzące ze źródeł odnawialnych są obecnie uważane za obiecującą alternatywę dla tradycyjnych (petrochemicznych) polimerów, ponieważ spełniają aktualne przepisy dotyczące

środowiska pod względem jego zanieczyszczenia, emisji gazów cieplarnianych i wyczerpywania zasobów kopalnych [4, 45, 47, 58, 59, 60, 61, 68, 73, 78, 112, 132, 166].

Wiadomo jest, że, co roku produkcja i spalanie tworzyw sztucznych przyczynia się w skali światowej do emisji około 400 mln ton CO₂, których części można by uniknąć dzięki usprawnieniu technologii recyklingu lub stosowaniu biomateriałów [166]. Przykładem takiego materiału może być polilaktyd (PLA), który jest polimerem naturalnym, otrzymywanym głównie z kukurydzy, biodegradowalnym, biokompatybilnym i wykazującym korzystne właściwości termomechaniczne [4, 45, 47, 58, 59].

Jednym z rozwiązań powyższych problemów może być wytwarzanie kompozytów polilaktydu modyfikowanego nanonapełniaczem w postaci haloizytu (HNT). Ze względu na stosunkowo niski koszt i naturalną dostępność, HNT jest atrakcyjnym użytkowo napełniaczem polimerów i może zastąpić droższe nanorurki węglowe w wysokowydajnych i wielofunkcyjnych nanokompozytach polimerowych. Haloizyt należy do minerałów z gromady krzemianów. Ze względu na jego naturalne pochodzenie, materiał ten traktowany jest jako przyjazny dla środowiska nanonapełniacz. Nanorurki HNT są szeroko stosowane w przemyśle do produkcji ceramiki, cementów i produktów nawozowych, jako dodatek do pasz dla zwierząt. Zaletą stworzenia kompozytów o osnowie z polilaktydu wzmocnionego haloizytem, będącego ceramiką, jest ich recykling, który w przypadku innych kompozytów jak już wspomniano jest problematyczny [82, 86, 89].

Dobór odpowiedniej technologii recyklingu odpadów polimerowych zależy od wielu czynników, m.in. od rodzaju i struktury polimeru, jego źródła pochodzenia itd. Z każdym procesem recyklingu odpadów pochodzenia naturalnego lub syntetycznego związane są zmiany budowy chemicznej makrocząsteczek, czego efektem jest ich degradacja, a w konsekwencji pogorszenie właściwości fizykochemicznych (obniżenie wydłużenia i wytrzymałości doraźnej, wzrost sztywności czy utrata połysku i zmiana barwy materiałów polimerowych). Efektem zmian strukturalnych w makrocząsteczkach polimeru jest pękanie łańcuchów, prowadzące do obniżenia średniego ciężaru cząsteczkowego [25, 28, 140]. W przypadku polimerów organicznych, tj. PLA bardzo duży wpływ na proces ich degradacji wywierają czynniki środowiskowe, np. woda, promieniowanie, mikroorganizmy, zanieczyszczenia środowiskowe, itd., które sprzyjają procesowi recyklingu organicznego. Do jednych ze sposobów utylizacji biopolimerów, biokompozytów należy kompostowanie.

Kompostowanie to kontrolowany proces degradacji odpadów, w warunkach tlenowych z udziałem mikroorganizmów, których produktem jest kompost [60, 61, 68]. Przetwarzanie biodegradowalnych tworzyw sztucznych przez kompostowanie jest obecnie uważane w wielu częściach świata za odpowiednią formę odzyskiwania materiałów. W Wielkiej Brytanii jest to dozwolona opcja odzysku określona w przepisach dotyczących odpowiedzialności producenta (odpady opakowaniowe) [85, 111]. Opracowanie nowych materiałów polimerowych o korzystnych właściwościach przetwórczych i ulegających degradacji w warunkach kompostowania przemysłowego może przyczynić się do poprawy stanu środowiska naturalnego poprzez ograniczenie zalegania odpadów z tradycyjnych tworzyw sztucznych na wysypiskach śmieci i w środowisku naturalnym [131, 138]. W pracach [57, 85, 106, 131, 142] autorzy wskazują zasadność degradacji polilaktydu w wyniku prowadzenia procesu kompostowania. Brak jest jednak w literaturze polskiej i światowej opisu kompostowania biopolimeru polilaktyd/haloizyt z przyspieszonym czasem rozkładu przez dodatek cukru w postaci melasy buraczanej, w oparciu o teorię białkowo-cukrowej kondensacji. Problem ten zauważono podczas wytwarzania nanokompozytów w ramach realizacji projektu we współpracy międzyuczelnianej „Inkubator Innowacyjności 2.0”: konsorcjum MareMed: Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie oraz Centrum Innowacji Akademii Morskiej w Szczecinie Spółka z o.o., pt. „Innowacyjne biodegradowalne kompozyty polilaktydowo-haloizytowe do zastosowań w medycynie i stomatologii” w zakresie charakteryzowania nowych materiałów wpływających na zmniejszenie ilości odpadów, wykonywany w Katedrze Podstaw Budowy Maszyn i Materiałoznawstwa Akademii Morskiej w Szczecinie oraz w Instytucie Technologii Materiałów Politechniki Poznańskiej stał się przyczyną podjęcia prac nad opracowaniem nowej technologii recyklingu organicznego tych biokompozytów i w efekcie – powstania tej pracy.

1. Ogólna charakterystyka kompozytów polimerowych i ich przetwórstwo

1.1. Materiały kompozytowe

W celu dokładnego określenia lub sprecyzowania pojęcia „materiału kompozytowego” oparto się na dwóch najstarszych zaprezentowanych w literaturze definicjach. Pierwsza z nich, podana przez Brautmana i Krocka [12] określa materiał kompozytowy wg. następujących warunków:

- a) kompozyt jest materiałem wytworzonym przez człowieka;
- b) kompozyt musi składać się z co najmniej dwóch różnych, pod względem chemicznym, materiałów (faz) z wyraźnymi granicami rozdziału między nimi;
- c) składniki (fazy) kompozytu tworzą go przez udział całej objętości;
- d) kompozyt powinien mieć właściwości różne od jego składników (faz).

Druga definicja, częściej spotykana w literaturze [62, 139] określa kompozyt jako makroskopowo monolityczny materiał utworzony sztucznie, z co najmniej dwóch składników (faz, składników, komponentów) o różnych właściwościach, w taki sposób, że ma on właściwości lepsze i/lub nowe w stosunku do składników wziętych osobno lub wynikające z prostego sumowania tych właściwości.

Materiały kompozytowe można przedstawić jako układ trzech podstawowych grup materiałowych: metali, ceramiki i polimerów, mogących występować zarówno w roli osnowy, jak i wzmocnienia tzw. napelniacza [139], co przedstawiono w Tab. 1.1.

Tab. 1.1 Schemat układu materiałów tworzących kompozyty [139]

Napelniacz Osnowa	Metal (M)	Polimer (P)	Ceramika (C)
Metal	M – M	M - P	M - C
Polimer	P – M	P - P	P - C
Ceramika	C – M	C - P	C - C

Zatem kompozyty ze względu na materiał osnowy można podzielić na kompozyty metalowe, ceramiczne i polimerowe.

Kompozyty o osnowie metalowej (*ang. Metal Matrix Composites - MMC*) to materiały, gdzie na osnowę najczęściej stosuje się stopy metali lekkich np. aluminium, tytan, magnez, lit oraz inne stopy, takie jak miedź czy srebro. Wzmocnienie, w tych

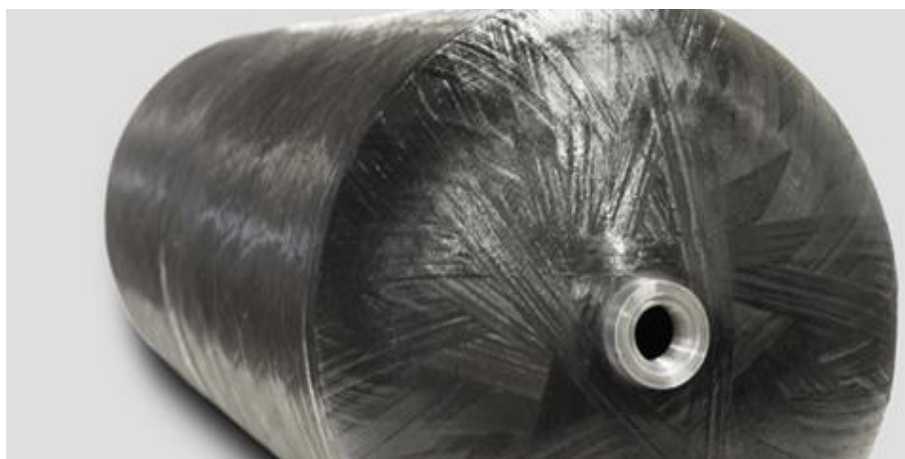
kompozytach stanowi najczęściej ceramika: węglík krzemu, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, węglík boru, ale też stal, szczególnie nierdzewna. Znalazły one szerokie zastosowanie w przemyśle kosmicznym, lotniczym, wojskowym oraz w motoryzacyjnym [20].

Kompozyty o osnowie ceramicznej (*ang. Ceramic Matrix Composite - CMC*), ze względu na charakterystyczną dla ceramiki odporność na działanie wysokiej temperatury, wysoką odporność na działanie czynników chemicznych, dobre właściwości dielektryczne, izolacyjne, mechaniczne, dużą twardość (odporność na ścieranie, ognioodporność), ale również znaczną kruchość i duży ciężar właściwy, znalazła zastosowanie do wytwarzania kompozytów o osnowie ceramicznej. W celu poprawy wytrzymałości na rozciąganie czy pełzanie, a także zachowanie pierwotnych cech dodaje się do osnowy ceramicznej wzmocnienie w postaci włókien długich lub krótkich (nieciągle zwane też Whiskerami) oraz cząstki węgla, grafitu, diamentu czy też stopów miedzi. Kompozyty te znalazły zastosowanie przede wszystkim w energetyce (wysokotemperaturowe wymienniki ciepła, palniki rekuperacyjne), medycynie (biomateriały - implanty, nośniki leków), technologii kosmicznej (dysze raket, płytki ochronne) i innych gałęziach przemysłu ogniowego [84, 87, 104].

Kompozyty o osnowie polimerowej (*ang. Polymer Matrix Composites - PMC*), to obecnie najszybciej rozwijającą się grupa materiałów kompozytowych. Powstają przez połączenie polimerów (będących osnową) oraz włókien wzmacniających, bądź napełniaczy proszkowych jako wzmocnienie [35, 169]. Osnowa polimerowa nadaje kompozytom takie właściwości jak: niższa masa, wytrzymałość, odporność na korozję oraz łatwość kształtowania. Przykładami zastosowania kompozytów o osnowie polimerowej (Rys. 1.1) mogą być łodzie, jachty, kajaki, elementy elektrowni wiatrowych, elementy karoserii samochodów, sprzęt sportowy, zbiorniki, rurociągi, samoloty, implanty oraz elementy o niższej wytrzymałości, niewymagające konstrukcyjnie tj. donice, kosze na odpady, ławki ogrodowe [27].



a)



b)



c)

Rys. 1.1 Przykłady zastosowania kompozytów polimerowych: a) jachty, b) zbiornik kompozytowy CNG, c) elementy elektrowni wiatrowych [152, 153, 163]

W odróżnieniu od kompozytów o osnowie ceramicznej, gdzie wzmocnienie jest stosowane głównie w celu poprawy odporności na pęknięcie, w kompozytach polimerowych wzmocnienie powoduje zwiększenie wytrzymałości i sztywności. Kompozyty te, zostały zaprojektowane tak, aby obciążenia, którym są poddawane elementy z nich wytworzone, były przenoszone przez wzmocnienie.

Ze względu na temat pracy tylko kompozyty polimerowe zostaną szerzej scharakteryzowane. Natomiast biorąc pod uwagę układ pracy najpierw opisane zostaną materiały spełniające rolę osnowy (bez określania biopolimerów, co zostanie przedstawione w rozdziale drugim niniejszej pracy) i ich rodzaje, a następnie zaprezentowane zostaną typy i materiały wybranych napełniaczy polimerowych, by w kolejnym etapie odpowiednio scharakteryzować recykling.

1.2. Rola osnowy i jej rodzaje stosowane w kompozytach polimerowych

Do podstawowych zadań pełnionych przez osnowę w kompozycie należy zaliczyć:

- umożliwienie kształtowania formy kompozytu;
- zabezpieczenie wzmocnienia przed uszkodzeniami np. mechanicznymi;
- zapewnienie dobrej spajalności i adhezji ze wzmocnieniem (napełniaczem);
- przekazywanie obciążeń na wzmocnienie [43].

Jako materiały osnowy mogą być stosowane praktycznie wszystkie rodzaje polimerów. Jednak ze względu na korzystne właściwości fizyczne, najczęściej stosowanymi polimerami na osnowy są: plastomery, gdzie wyróżniamy duroplasty (polimery chemo - lub termoutwardzalne) i termoplasty (Tab. 1.2) oraz rzadziej elastomery. Nie bez znaczenia jest też ostatnio stosowanie na osnowę biopolimerów, np. polilaktydu (PLA) [7], które są alternatywą dla polimerów petrochemicznych (patrz rozdział 2). Jednak przy poddawaniu obciążeniu wzrastającemu, wykazują znaczącą odkształcalność, aż do momentu mechanicznego zniszczenia.

Plastomery to materiały, które w wyniku naprężenia wykazują odkształcenia nie przekraczające zwykle 1%, poddawane jednak obciążeniu wzrastającemu wykazują znaczną odkształcalność, aż do momentu mechanicznego zniszczenia [43, 66]. Temperatura zeszklenia tych tworzyw jest wyższa od temperatury pokojowej. Plastomery dzielą się na termoplasty oraz duroplasty. Termoplasty pod wpływem oddziaływania wysokiej temperatury stają się plastyczne i miękkie. Poddaje je się wtedy formowaniu przez wytłaczanie lub wtryskiwanie, itd. W celu kształtowania i zachowania nadanej formy schładza się je, a tworzywa te ulegają zestaleniu. Do termoplastów zalicza się między innymi polietylen (PE), polipropylen (PP), polichlorek winylu (PVC) (Tab. 1.2).

Duroplasty w budowie mają grupy zdolne do polireakcji oraz wiązania podwójne. Charakteryzują się makrocząsteczkową przestrzennie usieciowaną strukturą, która po zakończeniu procesu polireakcji nie może przejść w stan płynny oraz w stan wysokoelastyczny. Podlegają one procesowi nieodwracalnego utwardzania (sieciowania) pod wpływem temperatury i/lub środka chemicznego (polimery termoutwardzalne i chemoutwardzalne). Nie zmieniają (lub nieznacznie) uformowanego kształtu, aż do rozkładu chemicznego. Duroplasty najczęściej kształtuje pod wpływem podwyższonej temperatury i ciśnienia-prasowanie lub wtryskiwanie [43, 66]. Do duroplastów zalicza się między innymi żywice poliestrowe, epoksydowe, winyloestrowe, silikon (Tab. 1.2).

Tab. 1.2 Podział typów plastomerów najczęściej stosowanych na osnowę kompozytów polimerowych [150]

PLASTOMERY			
TERMOPLASTY		DUROPLASTY	
Krystaliczne	Amorficzne	Termoutwardzalne	Chemoutwardzalne
Polietylen (PE)	Polistyren (PS)	Żywice fenolowo-formaldehydowe (PF)	Żywice epoksydowe (EP)
Polipropylen (PP)	Poli(chlorek winylu) (PVC)		
Poliamid (PA)	Poliwęglan (PC)		Żywice mocznikowe (UF)
Poli(tereftalan etylenu) (PET)	Poli(metakrylan metylu) (PMMA)		
Poli(tereftalan butylenu) (PBT)	Poli(tlenek fenylenu) (PPO)	Silikon (SI)	

Obie grupy opisanych materiałów można stosować na osnowy kompozytów polimerowych. Według profesor Anny Boczkońskiej większość kompozytów polimerowych posiada osnowę z duroplastów, co stanowi około 3/4 światowej produkcji kompozytów [11]. Jednak rozwijający się rynek kompozytowy wskazuje na tendencje do rozwoju kompozytów na bazie specjalnych termoplastów, do których należy np. polieteroeteroketon (PEEK). Jego właściwości są podobne do żywic epoksydowych, lecz cechuje go większa odporność na pękanie oraz co istotne można poddawać go recyklingowi.

1.3. Rola wzmocnienia i jego rodzaje stosowane w kompozytach polimerowych

Rodzaj wzmocnienia wpływa głównie na sztywność i wytrzymałość kompozytu, natomiast jego rodzaj i postać na stopień anizotropii właściwości, które mogą być silne lub słabe w wybranych kierunkach, a także prawie identyczne we wszystkich (tzn. quasi-izotropowe). Wzmocnienie może mieć najczęściej postać elementów włóknistych (włókien krótkich i długich, ciągłych, roving, tkanin, mat), cząstek i nanoelementów.

1.3.1. Włókniste elementy wzmacniające

Wzmocnienie w postaci elementów włóknistych ma bardzo różne właściwości fizykochemiczne, mechaniczne i użytkowe. Są one zależne przede wszystkim od rodzaju materiału, z którego są wykonane. Elementy włókniste, a właściwie włókna charakteryzują się określoną budową zewnętrzną i wewnętrzną, określaną pod względem ilości, udziału, wielkości i sposobu ułożenia tej fazy. Opisują je takie cechy, jak [83]: gęstość, moduł sprężystości podczas rozciągania, ściskania, skręcania, współczynnik Poissona, odporność na pękanie, zmęczenie i obciążenie udarowe, właściwości cieplne, elektryczne oraz cena. Materiały, z których są wykonane wzmocnienia w grupie elementów włóknistych są metalowe (nie określone w niniejszej pracy ze względu na stosunkowo rzadki ich udział przy wytwarzaniu kompozytów polimerowych), ceramiczne oraz z tworzyw sztucznych. Zgodnie z [11] elementy ceramiczne włókniste są zwykle quasisprężyste. Natomiast średnica włókna nie przekracza 15 μm .

Włókna ceramiczne to włókna szklane z tlenku glinu, tytanu, cyrkonu, magnezu, a także z pierwiastków niemetalowych, do których należy węgiel, krzem, bor [18]. Wszystkie te wzmocnienia kształtuje się metodą wyciągania z fazy ciekłej w postaci włókien ciągłych, a następnie formuje się metodami tkackimi np. w maty [56]. Do uzyskania włókien ceramicznych o korzystnych właściwościach, niezbędne jest ukształtowanie ceramiki w cienkie włókna o średnicy poniżej 20 μm .

Włókna szklane produkowane są w różnych postaciach. Są to w dużej mierze wyroby otrzymywane ze szkieł ubogich w alkalia, lecz bogatych w wapień (włókno bezalkaliczne-szkło glinowo-borowo-krzemowe) lub ze szkieł konwencjonalnych z układu $\text{SiO}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ (szkło C) [18, 156]. Do wzmocnień szklanych należą również włókna ze szkła kwarcowego, zawierające 100 % SiO_2 . Włókna te charakteryzują się znacznie wyższą wytrzymałością na rozciąganie, ale też wyższą ceną, ze względu

na trudniejszą technologię [83]. Najpopularniejszą technologią produkcji włókien szklanych jest topienie zestawu szklarskiego w temperaturze około 1650°C, a następnie bezpośrednie przeciąganie włókien poprzez dysze kształtujące [18]. Głównym produktem wzmocnienia ze szkła jest pasmo włókien ciągłych, ułożonych równolegle, zwane z ang. rovingiem oraz jedwab szklany. Widok włókna szklanego przedstawiono na Rys. 1.2.



Rys. 1.2 Widok włókna szklanego [164]

Włókna karbonizowane są obecnie powszechnie stosowanymi wzmocnieniami kompozytów polimerowych. Otrzymuje się je z prekursorów, ukształtowanych uprzednio we włókna. Pierwowzorem służącym do wytwarzania włókien węglowych jest włókno poliakrylonitrylowe (PAN), które przekształca się we włókno węglowe drogą utleniania w temperaturze od 200 do 300°C lub zwęglania w atmosferze obojętnej w temperaturze około 1000°C podczas rozciągania [18]. Włókna węglowe można również poddawać procesowi grafityzacji, tj. wygrzewaniu w atmosferze obojętnej w temperaturze 2000°C. Efektem tego procesu są **włókna grafitowe**, które mają korzystniejsze właściwości użytkowe niż węglowe [66]. Włókna węglowe produkuje się również z takich materiałów, jak asfalty, paki i smoły oraz z prekursora, którym jest włókno celulozowe. Zatem, w zależności od prędkości nagrzewania, czasu i temperatury karbonizacji, rozróżnia się dwie podstawowe odmiany włókien w tej grupie tj.: włókna węglowe zawierające od 90 do 98% węgla oraz włókna grafitowe zawierające około 99% węgla [18]. Widok włókien węglowych przedstawiono na rysunku 1.3.



Rys. 1.3 Widok włókien węglowych [146]

Włókna polimerowe cechuje wysoki stopień orientacji molekularnej oraz bardzo regularna budowa krystaliczna. Budowa taka zapewnia korzystne właściwości mechaniczne (anizotropowe). Do polimerowych elementów wzmacniających należą **włókna aramidowe** [51], które są wytwarzane z poliamidów aromatycznych. Najbardziej znanymi, są włókna nylonowe (kevlar). Produkuje się je jako roving (włókno ciągłe) lub w postaci tkanin i mat, często również w połączeniu z innymi włóknami, jako tak zwane tkaniny hybrydowe. Krzywe rozciągania włókien kevlarowych, podobnie jak włókien szklanych i węglowych są w przybliżeniu liniowe aż do zerwania, co różni je od włókien organicznych [13, 101]. Wadą jest to, że wykonane z nich kompozyty polimerowe charakteryzują się niską wytrzymałością na ściskanie. Zakres temperatury ciągłego użytkowania wynosi 160-210°C. Włókna poliaramidowe nie topią się, nie palą, ulegają karbonizacji (zwęgleniu) w temperaturze około 430°C. Podobnie jak włókna węglowe odznaczają się ujemnym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej [13].

Włókna polietylenowe wytwarza się je przez wytłaczanie lub „przędzenie z roztworu”, a następnie włókna poddaje się ekstrakcji. Cechują się one zawartością fazy krystalicznej 60-85% i bardzo wysokim stopniem orientacji krystalitów wynoszącym 95-99% [13]. Charakteryzują się małą gęstością i nasiąkliwością oraz wysoką odpornością na ścieranie. Bardzo dobrze wiążą się z polietylenem, tworząc kompozyty jednopolimerowe.

Włókna poliestrowe wytwarzane są w wyniku polikondensacji kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym. Charakteryzują się gładką powierzchnią, dużą wytrzymałością na rozerwanie, zginanie i ścieranie, małą nasiąkliwością, dobrą odpornością biologiczną oraz chemiczną. Stosowane są jako tekstylia oraz w przemyśle motoryzacyjnym, transportowym i w medycynie [101].

Włókna naturalne są obecnie bardzo popularnym materiałem umacniającym stosowanym w kompozytach polimerowych jako alternatywa dla włókien szklanych. Wyróżniamy tu włókna łądyg (lnu, konopi, kenafu, juty, ramii), liści (sizal) lub owoców (włókna kokosowe). Materiały te cechuje słaba kompatybilność z polimerami, niska wytrzymałość w połączeniu z podatnością na starzenie i niska stabilność termiczna, która ogranicza ich zapotrzebowanie i zastosowanie [66].

1.3.2. Cząstki wzmacniające osnowę polimerową

Zastosowanie elementów wzmacniających w postaci cząstek określone zostało jako wzmacnianie dyspersyjne lub suspensyjne [56]. Cząstki wykorzystywane do wzmocnienia mogą mieć dowolną geometrię np. proszków, płatków i/lub włókien krótkich, lecz muszą one charakteryzować się porównywalną wielkością.

Dla dobrego wzmocnienia kompozytu, cząstki powinny być małe i równomiernie rozproszone w całej objętości osnowy polimerowej. Stosunek objętości faz kompozytu wpływa na jego właściwości mechaniczne, które poprawiają się wraz ze wzrostem udziału masowego cząstek. Wzmocnienie dyspersyjne stosowane jest w kompozytach polimerowych typu: poli(chloru winylu) (PCV)–cząstki węgla wapnia, polipropylen (PP)–sadza lub węgiel szklisty, żywica epoksydowa–cząstki ceramiczne. Ich wpływ na wzmocnienie widoczny jest poprzez wzrost modułu sprężystości, a także wytrzymałości na zginanie i ścinanie. Preferuje się wzmocnienie cząstkami o wartości 1 μm i maksymalnym udziale masowym do 30% [56]. Stopień wzmocnienia oraz poprawa właściwości mechanicznych zależą od sił wiążących osnowę z cząstkami. Przykładowy widok cząstek wzmacniających (makro) przedstawiono na rysunku 1.4.



Rys. 1.4 Widok cząstek wzmacniających węgla wapnia [160]

1.3.3. Nanoelementy jako materiał wzmocnienia

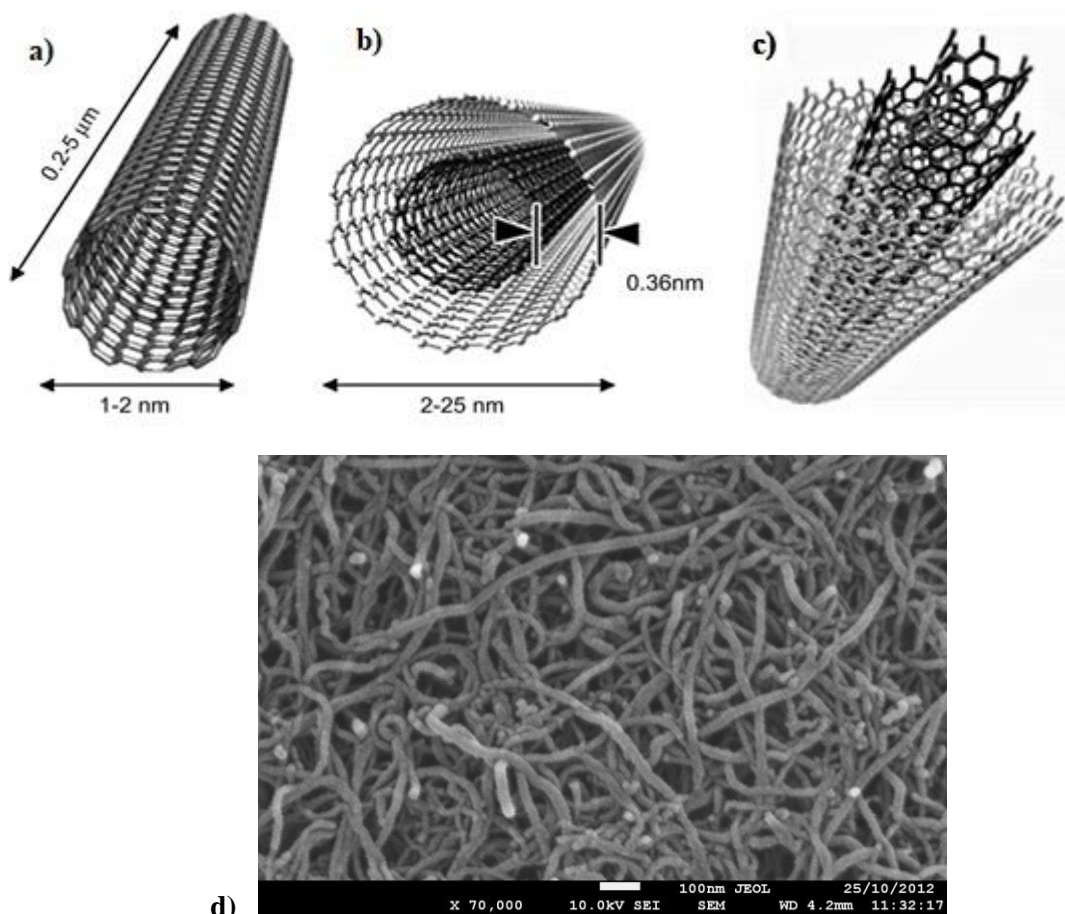
Zastosowanie nieorganicznych i/lub organicznych wzmocnień stało się obecnie mocno rozpowszechnione w układach polimerowych. Kompozyty o tym wzmocnieniu są produkowane do wielu różnorodnych zastosowań np. wyroby sportowe, lotnicze, samochodowe [55]. Nanocząstki, nanowłókna lub też nanopłytki należą do składników kompozytu jako jeden z elementów wzmocnienia. Charakteryzują się one rozmiarem mniejszym niż 100 nm. Preferowany udział wzmocnienia w tym przypadku osiąga wartość od 0,5 do 5% udziału masowego [55]. Wyjątkowe połączenie właściwości nanomateriału, takich jak rozmiar, właściwości mechaniczne, elektryczne, termiczne, optyczne oraz małe stężenia niezbędne do zmiany polimeru przyczyniły się do popularności tych napełniaczy. Wyjątkowe właściwości zależą właśnie od skali wzmocnienia. Przejście od mikrowzmocnienia do nanowzmocnienia powoduje zmiany fizyczne materiałów. Ze względu na wymiar cząstek nanowzmocnienia można podzielić na trzy grupy [1]:

- Płytkowe nanowzmocnienia (1D) są materiałami warstwowymi o grubości zwykle rzędu 1 nm. Najpopularniejszymi wypełniaczami 1D są krzemiany warstwowe, w tym gliny smektyczne, warstwowe podwójne wodorotlenki, a także arkusze grafenu.
- Nanowłókna (2D) mają średnicę poniżej 100 nm i charakteryzują się współczynnikiem kształtu wynoszącym, co najmniej 100. Należą do nich: nanorurki węglowe, nanoceluloza itd.
- Nanocząstki (3D) wykazują wymiary 3D poniżej 100 nm. Najbardziej znanymi nanowypełniaczami 3D są cząstki krzemionki (haloizyt), wielościany oligomeryczne, silseskwioxsan i tlenki metali.

Jako nanowzmocnienia w kompozytach polimerowych najczęściej stosuje się materiały nieorganiczne, takie jak: nanorurki węglowe oraz krzemiany (haloizyt) lub też nanosrebro.

Nanorurki węglowe zbudowane są ze zwiniętych w rurkę warstw grafenowych [54]. Sposób formowania, zwijania płaszczyzny jest niejednakowy dla każdej nanostruktury. Nanorurki charakteryzują się długością, średnicą i różnym kątem skrętności [6]. Są one traktowane jako elementy dwuwymiarowe ze względu na stosunek długości do ich średnicy. Przykładowe struktury modelowe nanorurek o różnej budowie

ściennej przedstawiono na rysunku 1.5. Na rysunku 1.5 d) zilustrowano też obraz mikroskopowy uwidaczniający ich mikrostrukturę.

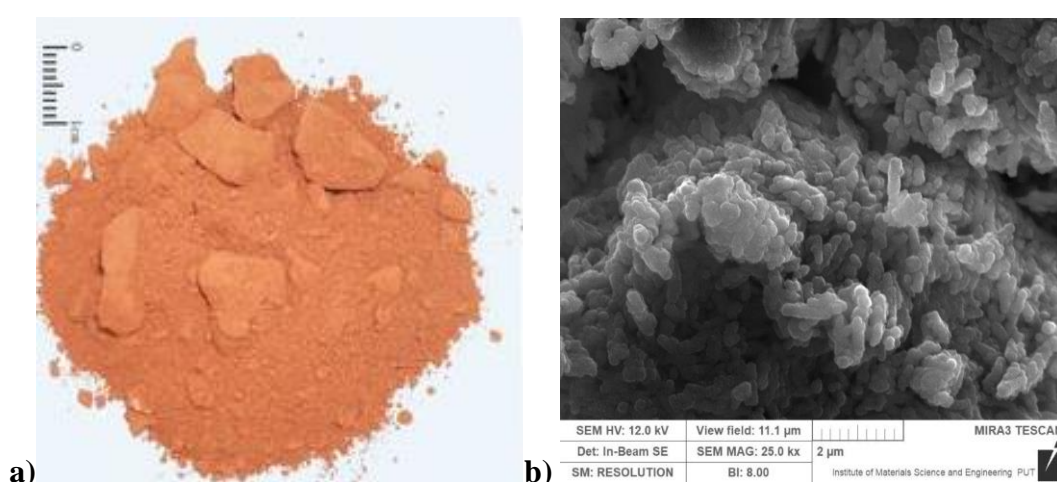


Rys. 1.5 Widok modelu nanorurki węglowej: a) jednościennej, b) dwuściennej [117], c) wielościennej nanorurki węglowej [129], d) mikrostruktura SEM [117]

Nanorurki węglowe charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi (duża sztywność oraz dobra wytrzymałość mechaniczna), chemicznymi (duża odporność na działanie chemikaliów), elektrycznymi - w dużej mierze zależnymi od ich budowy (dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne, np. jednościenne – jako materiały przewodzące i/lub półprzewodnikowe, wielościenne – materiały przewodzące), optycznymi czy magnetycznymi. Właściwości nanorurek węglowych wykorzystywane są w wielu dziedzinach, np. w nauce o materiałach jako elementy konstrukcyjne, w układach elektronicznych [159].

Nanoelementy haloizytowe (HNT) jako wzmocnienie są morfologicznie zbliżone do wielościennych nanorurek węglowych. Są materiałami bardzo tanimi w odróżnieniu od nanorurek węglowych. Należą do minerałów z grupy krzemianów, które są pospolite i rozpowszechnione również na terenie Polski w Duninie [53, 142].

Naturalne pochodzenie sprawia, że materiał ten jest przyjazny dla środowiska i traktowany jako nanonapełniacz, np. w kompozytach. Powierzchnie i krawędzie HNT zawierają grupy hydroksylowe, co daje możliwość dalszej modyfikacji różnymi związkami organicznymi [97]. Haloizyt występuje w postaci [14, 109] nanorurek (HNT), które mają cylindryczny kształt, nanopłytek (HNP) i tworzy również sferoidalne cząstki płytkopodobne. Nanowzmocnienia haloizytowe są szeroko stosowane w przemyśle konstrukcyjnym [36, 48], produktach nawozowych (również jako pasza dla zwierząt). Widok nanonapełniacza haloizytowego (makro i mikro) przedstawiono na rysunku 1.6. Analizę składu chemicznego haloizytu zamieszczono w tabeli 1.3.

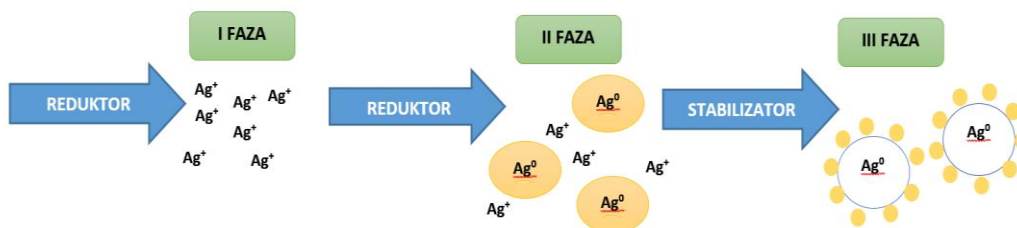


Rys. 1.6 Widok: a) nanonapełniacza haloizytowego-makro [147], b) mikrostruktura SEM [opracowanie własne]

Tab. 1.3 Skład chemiczny haloizytu, procentowy [124]

Skład haloizytu, % udziału masowego		
Al	Si	Fe
14÷16	16÷18	1÷3
12,5÷14,5	14÷16	5÷7

Nanocząstki srebra są interesujące ze względu na ich korzystne właściwości przeciwdrobnoustrojowe, a w szczególności: przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, przeciwgrzybicze. Schemat tworzenia nanocząstek srebra przedstawiono na rysunku 1.7.



Rys. 1.7 Schemat tworzenia nanocząsteczek srebra na drodze redukcji chemicznej [opracowanie własne na podstawie 76]

Nanocząsteczki srebra są łączone ze związkami mineralnymi i/lub polimerami, które są wykorzystywane w implantologii, kosmetologii (kosmetykach przeciwtrądzikowych, kremach, szamponach, tkaninach antyseptycznych) [126], elektryce i elektronice, czy też jako maseczki ochronne antycovid-19.

1.4. Recykling i prawodawstwo dotyczące odpadów

Polimerowe materiały kompozytowe, które są tak rozpowszechnione w wielu gałęziach przemysłu, popularność swoją zawdzięczają możliwości odpowiedniego kształtowania ich właściwości [24, 26]. Stosowanie polimerów i kompozytów polimerowych rośnie z dnia na dzień, głównie w przemyśle opakowaniowym i budowlanym. Jednak zakres wzrostu produkcji i wszechstronne stosowanie kompozytów polimerowych wzbudziło obawy środowiskowe ze względu na ograniczenia związane z ich utylizacją [69, 133].

1.4.1. Recykling materiałów polimerowych

Technologia recyklingu to sposób na zachowanie zasobów naturalnych, ponieważ źródłem kompozytów polimerowych są produkty przemysłu naftowego i gazowego. Jednak recykling materiałów na bazie kompozytów polimerowych jest wciąż skomplikowany, pomimo znacznych postępów w tej dziedzinie [123]. Jest to związane z budową kompozytów polimerowych, które są wykonane z dwóch lub więcej materiałów z odrębnych składników. Składniki te są precyzyjnie połączone w kompozycji, dlatego bardzo trudne lub nieopłacalne, niekiedy niemożliwe jest ich rozdzielanie. W procesie przetwórczym wyróżniamy recykling materiałowy, chemiczny oraz odzysk energetyczny.

Recykling materiałowy inaczej nazywany mechanicznym jest najbardziej preferowaną formą przetwarzania odpadów. Proces ten polega na ponownym przetwarzaniu odpadów w produkt o zadowalającej wartości użytkowej. Z reguły jest to

produkt o zupełnie różnym przeznaczeniu niż przeznaczenie pierwotne, co nazywane jest, tzw. systemem kaskadowym. Odpowiednio dobrana mieszanina pozwala na przetworzenie materiałów wtórnych z dużą wydajnością przy odpowiedniej jakości produktu końcowego. Ta metoda jest technologicznie prosta, o ile dotyczy tworzyw jednorodnych, o identycznej strukturze chemicznej [140]. Natomiast bardzo skomplikowana przy przetwarzaniu kompozytów polimerowych. Kompozyty polimerowe poddaje się rozdrabnianiu i próbuje się dodawać je jako napełniacze do betonów, polimerów [133]. Niektóre wzmocnienia są bardzo trudne do rozdrobnienia ze względu na ich twardość, elastyczność i z tego względu wymagają zastosowania specjalistycznych urządzeń tnących, które są często bardzo drogie. Recykling materiałów kompozytowych jest utrudniony, ponieważ nie zawsze można zastosować przetworzone materiały [69, 133].

Recykling chemiczny (inaczej zwany surowcowy) polega na odzyskiwaniu surowców użytych do produkcji danego wyrobu. Surowce mogą być ponownie wykorzystane do wytworzenia pełnowartościowych lub częściowo wartościowych (półproduktów) tworzyw, a odpady powstałe w wyniku tej metody (petrochemiczne frakcje ciężkie i lekkie) mogą stanowić dodatek do cieczy ropopochodnych, paliw i smarów. Podstawową zaletą tej metody jest możliwość przeróbki tworzyw bez uprzedniej ich segregacji. Niestety stosowanie bardzo skomplikowanych, drogiej instalacji, wysokiej temperatury, ciśnienia, katalizatorów oraz ścisła kontrola parametrów powodują ograniczenia w upowszechnianiu tej grupy metod recyklingu [13, 101]. W przypadku większości kompozytów polimerowych nie może być on stosowany ze względu na ich nietopliwość i nierozpuszczalność.

Odzysk energetyczny, to przetwarzanie, które polega na spalaniu materiałów z odzyskaniem pewnej części energii. Jest on też bardzo utrudniony, ze względu na stosowanie odpowiednich filtrów i zabezpieczeń chroniących środowisko przed szkodliwym oddziaływaniem substancji chemicznych (w tym toksycznych).

Wielu badaczy próbowało opracować technicznie wykonalne, opłacalne ekonomicznie i akceptowalne dla środowiska procesy recyklingu kompozytów polimerowych [28, 71, 102, 133, 140]. Błędzki i współautorzy, opisali aktualną wielkość produkcji międzynarodowej kompozytów polimerowych wzmocnionych włóknami węglowymi, również z uwzględnieniem potencjalnych trendów rozwojowych. Przedstawili też próby recyklingu tych tworzyw oraz prawne przepisy dotyczące recyklingu obowiązujące w UE [9]. W pracy [71] zaprezentowano rozkład kompozytów

polimerowych oraz oddziaływanie na środowisko przez ich odpady. Clark i inni zbadali, czy hybrydowy węgiel i szkło odpadowe z kompozytów polimerowych mogą być poddawane recyklingowi jako domieszka do materiałów cementowych, w celu poprawy ich właściwości do zastosowań w wodzie morskiej [19]. Natomiast w pracy [86] Oliveux przedstawił przegląd różnych technik, które zostały opracowane w celu recyklingu polimerów wzmocnionych włóknem szklanym. Skoncentrowano się tam na ponownym wykorzystaniu produktów odzyskanych różnymi technikami (problematyce technik), a w szczególności na sposobie ponownego wprowadzenia włókien do nowych materiałów i zastosowań. Stwierdzono, że recyklatowe włókna szklane mogą zastąpić niewielkie ilości pierwotnych włókien w produktach, jednak ich możliwości zastosowania są niewystarczające, aby proces recyklingu był opłacalny ekonomicznie, jeśli na przykład stosuje się termolizę lub solwolizę [86]. Nadal jednak nie ma rozwiązań systemowych dla kompozytów polimerowych. Doniesienia w mediach komercyjnych np. w prasie i telewizji informują tylko o zrealizowanych indywidualnych projektach [9, 28, 71, 102, 133]. Surowce pochodzące z recyklingu, nie zawsze budzą zaufanie obiorców, co do czystości i jakości ich właściwości. Materiały z recyklingu bowiem, nadal noszą piętno złej jakości. A sam recykling jest nieopłacalny pod względem ekonomicznym. Nie istnieją żadne wytyczne, normy, regulacje prawne, które określałyby standard materiałów pochodzących z recyklingu [9]. Niestety problem odpadów polimerowych, kompozytowych jest cały czas nierozwiązalny, chociażby z tego powodu występują ogromne ilości poużytkowych odpadów z tworzyw na składowiskach i na wysypiskach. Odpowiednia gospodarka odpadami jest regulowana przez prawodawstwo ustawowe.

1.4.2. Prawodawstwo zasad gospodarki odpadów

Odpowiedzialna gospodarka związana z produkcją i zagospodarowaniem jest monitorowana przez właściwe przepisy prawne. Do odpowiednich warunków sprzyjających zagospodarowaniu i przetwarzaniu odpadów należą [8, 28, 30, 71]:

- właściwa polityka danego państwa sprzyjająca recyklingowi;
- odpowiednie i efektywne projektowanie dóbr (możliwie najszersze wykorzystanie w nich materiałów zdalnych do recyklingu, używanie jednorodnych materiałów, co upraszcza demontaż i segregację, łączenie różnych materiałów w taki sposób, aby ich późniejsze rozłączenie było jak najdogodniejsze);
- używanie części składowych, które nadają się do ponownego użycia bez przetwarzania lub przy minimalnym uzdatnieniu;

- stosowanie biopolimerów jako alternatywy dla tworzyw petrochemicznych;
- rozwój technologii przetwarzania odpadów w celu wykorzystania jak największej ich części;
- odpowiedni system oznaczania produktów, odpadów i części składowych produktów w celu ułatwienia segregacji;
- logistyka sortowania, gromadzenia i odbioru zużytych odpadów;
- odpowiednie przygotowanie odpadów do przetwarzania oraz przetwarzanie i odzyskiwanie surowców.

Dominujący obecnie model gospodarki, nazywany liniowym, opisuje zasada: pobranie, wytworzenie, wyrzucenie. Rosnące zużycie produktów polimerowych w tym kompozytów, powoduje powstawanie dużych ilości materiałów odpadowych [40]. Nieprzetworzenie odpadów skutkuje wzrastającym zapotrzebowaniem na surowce do produkcji nowych wyrobów. Prowadzi to do nadmiernej eksploatacji zasobów naturalnych, zwiększonej emisji gazów cieplarnianych oraz degradacji środowiska. Gospodarka o obiegu zamkniętym (GOZ) natomiast działa tak, żeby wartość surowców, materiałów i gotowych produktów była zachowana tak długo, jak to możliwe, przy jednoczesnej minimalizacji odpadów [171]. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej z dnia 14 czerwca 2018 roku zawiera dyrektywy dotyczące odpadów, wskazujące zalecenia przejścia z gospodarczego modelu liniowego do modelu o obiegu zamkniętym. W dzienniku tym można również znaleźć dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/851 z dnia 30 maja 2018 r., zmieniającą dyrektywę 2008/98/WE w sprawie odpadów i dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/850 z dnia 30 maja 2018 roku, zmieniającą dyrektywę 1999/31/WE w sprawie składowania odpadów [28]. Wytyczne i zalecenia z 4 lipca 2018 roku zobowiązały członków Unii Europejskiej do dostosowania przepisów krajowych do 5 lipca 2020 roku. Dziennik ten (z dnia 14 czerwca 2018) zawiera również dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/852 z dnia 30 maja 2018 roku, zmieniającą dyrektywę 94/62/WE w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych i dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/849 z dnia 30 maja 2018 roku, zmieniającą dyrektywy 2000/53/WE w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji, 2006/66/WE w sprawie baterii i akumulatorów oraz użytych baterii i akumulatorów, a także 2012/19/UE w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego [28, 37, 38, 39]. Najnowsze dyrektywy UE wprowadziły konieczne do osiągnięcia limity, m.in. minimalne poziomy ponownego wykorzystania, użytku i recyklingu odpadów w perspektywie najbliższych lat. Natomiast 5 czerwca

2019 r. Parlament Europejski oraz Rada Unii Europejskiej przyjęli nową dyrektywę w sprawie ograniczenia wpływu na środowisko wybranych produktów z tworzyw sztucznych [32]. Nakazy dyrektywy związane są z ograniczeniem stosowania wyrobów jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych, w tym talerzy, pojemników na żywność, kubków na napoje wykonanych z polistyrenu, itp. W przypadku produktów jednorazowego użytku został wprowadzony nakaz odpowiedniego znakowania ich, dostarczającego informacji konsumentom o sposobie zagospodarowania oraz negatywnym oddziaływaniu wyrobów na środowisko. Nakazuje się by informacje były umieszczone bezpośrednio na produkcie lub jego opakowaniu. Wyroby, których dotyczy dyrektywa mogą być zastępowane przez wyroby wytwarzane z surowców biodegradowalnych, z tzw. biopolimerów, np. patyczki higieniczne, słomki, kubeczki z poli(kwasu mlekowego) (PLA), które stanowią alternatywę dla stosowanych polimerów petrochemicznych [3, 28].

2. Biopolimery, biokompozyty i ich przetwórstwo (kompostowanie)

2.1. Biopolimery

Biopolimery obecnie dostępne na rynku stanowią około 10% światowej produkcji polimerów [5, 65]. Biopolimery to tworzywa pochodzące ze źródeł odnawialnych i są w pełni biodegradowalne. Są to materiały, które we właściwych warunkach oraz pod oddziaływaniem mikroorganizmów ulegają rozkładowi na proste cząstki występujące naturalnie w przyrodzie. Stanowią one grupę tworzyw, która ze względu na alternatywę dla tworzyw petrochemicznych, wzbudza bardzo duże zainteresowanie badaczy i przedstawicieli przemysłu [34, 162]. Biopolimery mają najczęściej podobne (choć nieco gorsze) właściwości fizyko-mechaniczne, co konwencjonalne tworzywa sztuczne, ale wytworzone są z materiałów przyjaznych środowisku, rozkładających się w warunkach otoczenia i nadających się do recyklingu na drodze kompostowania [34].

Wzrost świadomości społecznej związanej między innymi, ze zmianami klimatu oraz wzrastające ceny surowców kopalnych były głównymi powodami, które wzbudziły zainteresowanie biopolimerami i przyczyniły się do wzrostu ich produkcji [90]. Ze względu na bardzo duże zastosowanie tworzyw sztucznych w przemyśle opakowaniowym, biopolimery, które są wytwarzane z roślin, odgrywają istotną rolę w ograniczeniu emisji gazów cieplarnianych, szczególnie CO₂. Stanowią w konsekwencji pożądaną materiał aplikacyjny w przemyśle spożywczym, medycznym oraz konstrukcyjnych jako osnowy kompozytów [34]. Materiały te charakteryzują się wciąż wysokim kosztem produkcji. Do najpopularniejszych biopolimerów zaliczamy: celulozę (celuloza to główny składnik drewna i liści), octan i octanomaślan celulozowy, skrobię (składnik wielu zbóż, ziemniaków) i polilaktyd [34].

Celuloza jest polimerem z grupy polisacharydów roślinnych, która występuje powszechnie w przyrodzie jako polimer naturalny. Celuloza powstaje z dwutlenku węgla i wody w procesie fotosyntezy. Źródłami celulozy są różne rośliny, np. bawełna, drewno, konopie, len [115]. Różnią się one między sobą czystością i zawartością celulozy. Policelulozę otrzymuje się również na drodze chemicznej i enzymatycznej. Ważną odmianą jej jest celuloza bakteryjna, która jest wytwarzana w procesie hodowli gram ujemnych bakterii octowych *Acetobacter xylinum* [17, 122]. Ten typ celulozy charakteryzuje się dużą biokompatybilnością, czystością, dużym stopniem krystaliczności, elastycznością oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną. Materiał ten

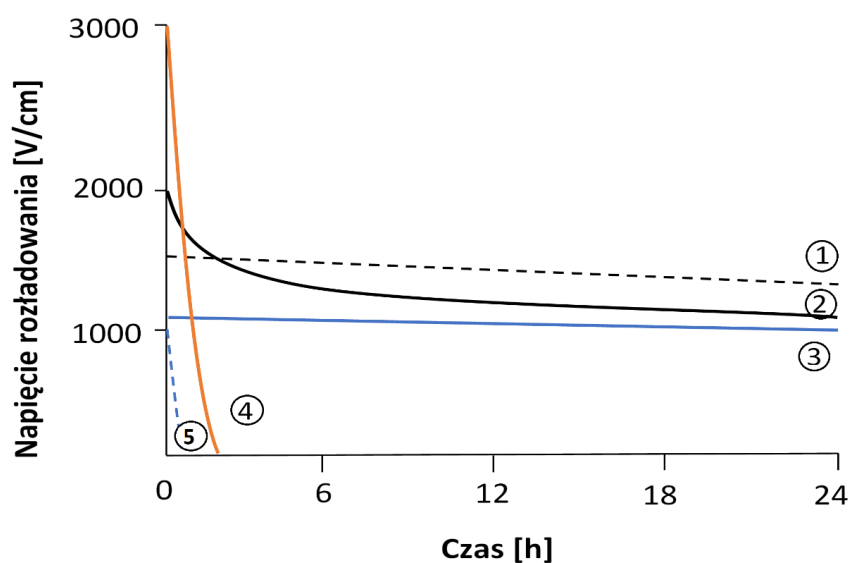
ma zastosowanie w aplikacjach medycznych (jako biomateriał opatrunkowy w leczeniu rekonstrukcji skóry, organów) elektronice, przemyśle papierniczym [115]. Niestety jest około 100 razy droższy od celulozy pozyskiwanej z roślin [43]. Właściwości fizykochemiczne i użytkowe celulozy roślinnej są uzależnione od jej struktury i pochodzenia. Podatność celulozy roślinnej na oddziaływanie hydrolityczne jest odwrotnie proporcjonalna do stopnia krystaliczności i stopnia polimeryzacji. Hydroliza, która występuje w procesach wytwarzania celulozy ma charakter niepożądany i powoduje spadek wytrzymałości materiału i jego masy, m.in. dzięki biodegradowalności celuloza znalazła zastosowanie do produkcji włókien i folii celulozowych stosowanych na opakowania [168], również w przemyśle kosmetycznym, spożywczym, papierniczym i medycznym.

Octan (CA) i octanomaślan celulozowy (CAB) są to podstawowe estry organiczne, które odznaczają się odpornością na działanie czynników atmosferycznych, węglowodorów i olejów mineralnych oraz korzystnymi właściwościami antyseptycznymi, doskonałym połyskiem, właściwościami samopolerowania, wysoką przezroczystością i łatwością barwienia na dowolny kolor. Mały skurcz prasowniczy i duża elastyczność umożliwiają napyłanie omawianymi tworzywami elementów metalowych (bez wystąpienia mikropęknięć). Wadą tych materiałów jest stosunkowo duża chłonność wody. CAB charakteryzuje się jednak mniejszą chłonnością wody i gęstością niż CA. Wykazuje on lepsze właściwości samopolerujące, co jest związane z szybkością rozkładania ładunków elektryczności statycznej (Rys. 2.1), większą udarnością i odpornością na czynniki atmosferyczne (Tab. 2.1).

Tab. 2.1 Wybrane właściwości estrów organicznych (CA i CAB) [33]

Właściwości	Jednostka	CA	CAB
Gęstość	g/cm ³	1,23	1,13
Temperatura topnienia fazy krystalicznej	°C	147	139
Chłonność wody (23°C, 24h)	%	4,2	2,2
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	34	25
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	MPa	1000	1200
Wydłużenie przy zerwaniu	%	20	30
Wytrzymałość na zginanie	MPa	42	33
Udarność bez karbu wg. Charpy	kJ/m ²	nie pęka	nie pęka
Udarność z karbem wg. Charpy	kJ/m ²	15	25
Udarność z karbem wg. Izoda	J/m	250	540

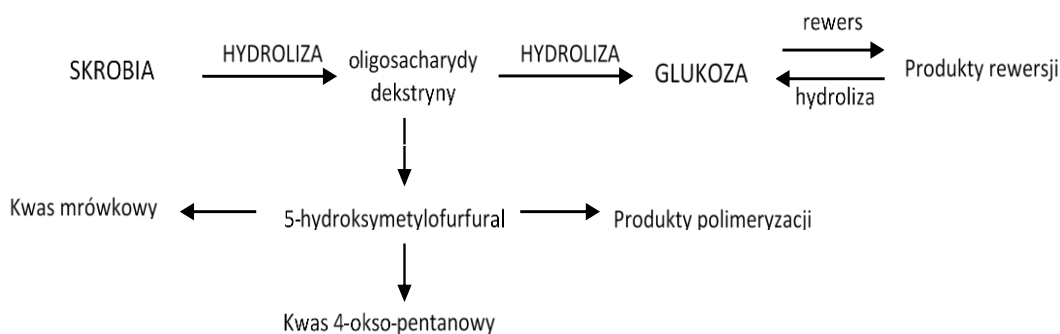
Właściwości	Jednostka	CA	CAB
Twardość wg. Rockwella	–	R-90	R-72
Temperatura ugięcia pod obciążeniem $d=1,85$ MPa	°C	52	54
Temperatura mięknięcia wg Vicata (P=49N)	°C	67	65
Wytrzymałość dielektryczna	MV/m	31	35
Oporność elektryczna skośna	$\Omega \times m$	10^{13}	10^{13}
Oporność właściwa powierzchniowa	Ω	10^{12}	10^{12}
Współczynnik strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ (50 kHz)	–	0,008	0,006
Zakres temperatury ciągłej pracy	°C	-20, +70	-30, +80



Rys. 2.1 Szybkość rozkładania ładunków elektryczności statycznej z różnych tworzyw m.in. PS-1, PMMA-2, PE-3, CAB-4, CA-5 [33]

Ze względu na bardzo dobre właściwości samopolerujące i transparentność octanomaślanu celulozowego (CAB) stosuje się go do produkcji uchwytów narzędzi, przycisków, klawiatury maszyn biurowych, pokryć metalowych części samochodowych.

Skrobia jest biopolimerem pełniącym w roślinach rolę magazynowania energii. Skrobia występuje w świecie roślinnym (bawełna), otrzymuje się ją z bulw (ziemniaków), nasion (kukurydzy, ryżu) [168] oraz korzeni i drewna. Jest polisacharydem składający się wyłącznie z merów glukozy połączonych wiązaniami α -glikozydowymi [115]. Skrobia ulega całościowej hydrolizie przy oddziaływaniu gorących i rozcieńczonych kwasów (Rys. 2.2). W procesie hydrolizy skrobi otrzymuje się α -D-glukozę.

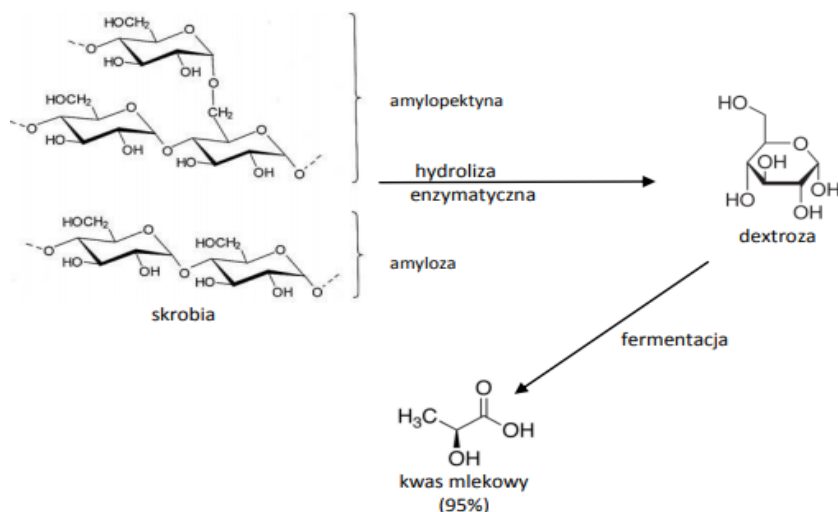


Rys. 2.2 Kwasowa hydroliza skrobi [115]

Jeżeli chcemy otrzymać polimer o określonych właściwościach użytkowych należy przeprowadzić modyfikację na drodze procesów chemicznych, biochemicznych i/lub fizycznych skrobi. Otrzymana skrobia termoplastyczna (modyfikowana przez wytlaczanie z wodą w temperaturze 160-175°C) jest stosowana do termoformowania tacek i kubków. Zawiera dodatki takie jak: środki smarne glicerynę, oleje roślinne oraz wodę. Tworzywa sztuczne, które posiadają dodatek skrobi, w krótkim czasie ulegają biodegradacji. Sama skrobia, ze względu na właściwości hydrofilowe, pochłania duże ilości wody, co ogranicza jej zastosowanie jako materiału na biodegradowalne opakowania do żywności [44].

Polilaktyd (PLA) jest to polimer w pełni biodegradowalny, stosowany w produkcji szybko rozkładających się naczyń jednorazowych oraz w biomedycynie do wytwarzania implantów. Poprzez modyfikację skrobi uzyskuje się nową grupę tworzyw, w tym włókien chemicznych, które ulegają fragmentacji lub biodegradacji. Są to procesy przyjazne dla środowiska naturalnego. Skrobię wykorzystuje się w procesie fragmentacji do otrzymywania kwasu mlekowego niezastąpionego przy produkcji polilaktydu, a także jego kopolimerów (Rys. 2.3). Surowcem wyjściowym do wytwarzania PLA jest skrobia kukurydziana.

PLA cechuje duża odporność na działanie kwasów, soli oraz zasad. Pod względem właściwości PLA zbliżony jest do polistyrenu (Tab. 2.2), jednakże zmodyfikowany posiada właściwości zbliżone do polipropylenu i polietylenu. PLA ma zdolność do krystalizacji przez rozciąganie, do krystalizacji temperaturowej, można modyfikować jego udarność, kopolimeryzować i przetwarzać na większości urządzeń do przetwórstwa.



Rys. 2.3 Hydroliza enzymatyczna skrobi do kwasu mlekowego [168]

Jedną z metod produkcji polikwasu mlekowego jest reakcja polimeryzacji z otwarciem pierścienia (RPO). W procesie fermentacji surowców roślinnych powstaje kwas mlekowy, który jest najpierw oligomeryzowany w reakcji polikondensacji, a następnie w reakcji dehydratacji powstaje cykliczny dimer, który jest polimeryzowany w reakcji ROP. Inną metodą produkcji PLA jest reakcja polikondensacji, jednakże w jej wyniku otrzymuje się polimer o niższej masie cząsteczkowej niż podczas ROP. W reakcji polikondensacji masy cząsteczkowe wynoszą około 16 000, podczas gdy polimeryzacja z otwarciem pierścienia daje masy cząsteczkowe 20 000 do 680 000 g/mol.

Tab. 2.2 Właściwości PLA [33, 127, 101, 137]

Właściwości	Jednostki	PLA
Gęstość	g/cm ³	1,24
Chłonność wody (23°C, 24 h)	%	0,55
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	8-16
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	GPa	2,5-2,96
Wydłużenie przy zerwaniu	%	100
Moduł sprężystości przy zginaniu	GPa	2,94-3,6
Wytrzymałość na zginanie	MPa	93
Udarność z karbem wg Izoda	J/m	5,1
Twardość wg Shore'a	°Sh	A-67, D-59
Temperatura ugięcia pod obciążeniem 0,46 MPa	°C	50
Maksymalna temperatura pracy	°C	60-80

Głównymi zaletami PLA są: łatwość formowania, bardzo dobre właściwości barierowe, doskonały połysk i przejrzystość, łatwość tłoczenia wzorów, wysoka sztywność. Polilaktyd jest wykorzystywany głównie w przemyśle opakowaniowym, do produkcji tacek spożywczych, jednorazowych sztuców oraz filamentów 3D.

2.2. Biokompozyty

Napełniacze typu włókna szklane, węglowe, sadza, węglan wapnia czy talk, były szeroko stosowane jako wzmocnienie polimerów w przetwórstwie tworzyw sztucznych. Napełniacze dodaje się do polimerów, aby zapewnić poprawę jakości produktu końcowego i poprzez kształtowanie odpowiednich właściwości. Jednak dodatek wypełniaczy zapewnia poprawę właściwości kompozytu przy wysokim jego udziale. Prowadzi to do wzrostu lepkości mieszanin polimerowych, co z kolei utrudnia ich kształtowanie [15, 134]. W ostatnich latach dominuje wprowadzanie niewielkiej ilości nanocząstkowych napełniaczy, co pozytywnie wpływa na właściwości pierwotnych polimerów lub biopolimerów [96].

Jedną z najczęściej stosowanych osnów w biokompozytach jest polilaktyd (PLA). Właściwości mechaniczne i termiczne osnowy polilaktydu uzyskuje się, dzięki wprowadzeniu dodatków organicznych i nieorganicznych napełniaczy. Wprowadzane są tu elementy w skali tzw. makro, mikro i nano. Główną zaletą tych wzmacniaczy jest niewielka ich ilość wymagana do uzyskania pożądanych właściwości PLA. Zazwyczaj by polepszyć wybrane właściwości użytkowe wystarczy dodatek nanonapełniacza w udziale tylko 0,5–8% wagowym w osnowie PLA. Do najczęściej stosowanych napełniaczy należą nanorurki węglowe (CNT), ceramika warstwowa (krzemiany), celuloza, chityna, pulpa ziemniaczana, tlenek magnezu czy haloizyt [15, 134].

Polilaktyd/nanorurki węglowe (CNT) - to materiały węglowe, które są najpowszechniejszymi nanonapełniaczami służącymi do produkcji kompozytów. Grafit i sadza były również szeroko stosowane jako nanonapełniacze. Nanonapełniacze CNT zwiększają sprężystość mechaniczną i przewodność cieplną lub elektryczną kompozytu w stosunku do osnowy PLA. Nanokompozyty tego typu wykazują nie tylko wyższe właściwości termomechaniczne i wyższą ognioodporność, ale również wyższy moduł Younga w porównaniu do niemodyfikowanej osnowy PLA [80]. Węglowe nanonapełniacze w znacznym stopniu zwiększają wytrzymałość mechaniczną osnowy polilaktydowej [46].

Polilaktyd/nanocząstki z ceramiki warstwowej - interakcja ceramiki warstwowej z hydrofobowym PLA jest zwykle poprawiana poprzez modyfikację powierzchni ceramiki. Ulepszone właściwości kompozytu w stosunku do niemodyfikowanej osnowy PLA obejmują wytrzymałość na rozciąganie, zginanie, wyższe temperatury pracy w stosunku do niemodyfikowanej osnowy, szybkość krystalizacji oraz biodegradowalność. Te właściwości są podyktowane głównie strukturą warstwową kompozytów [114].

Polilaktyd/celuloza - biokompozyty te wytwarza się poprzez wytłaczanie, a następnie wtryskiwanie. Dzięki dodaniu napełniacza celulozowego do osnowy PLA następuje poprawa sztywności i biodegradowalności materiału. Kompozyty te znajdują zastosowanie jako opakowania motoryzacyjne oraz w przemyśle budowlanym [2].

Polilaktyd/PEG/chityna - biokompozyty te wytwarza się przez wytłaczanie. Dodatek PEG może powodować zmniejszenie lepkości tych kompozytów [88]. PEG jest dobrym rozpuszczalnikiem. Materiały te charakteryzują się małą sztywnością oraz wysoką ciągliwością. Stosowane są jako implanty kostne i dentystyczne oraz opakowania do żywności [21].

Polilaktyd/pulpa ziemniaczana - zastosowanie nanonapełniacza (w osnowie PLA) w postaci sproszkowanej pulpy ziemniaczanej pochodzącej z odpadu poprodukcyjnego w ekstrakcji skrobi jest nowatorskim rozwiązaniem. Nanonapełniacz zawiera głównie błonnik lignocelulozowy, skrobię i białka. Koszt surowca jest niski, co czyni go bardzo atrakcyjnym do zastosowań przemysłowych. Kompozyt ten jest wytwarzany na drodze wytłaczania [21] i wtryskiwania. Reghetti i inni [103] stwierdzili, że kompozyty te charakteryzują się niewielkim obniżeniem sztywności w porównaniu do osnowy PLA wraz z niewielkim spadkiem ciągliwości. Stwierdzono wprawdzie, że cząstki pulpy ziemniaczanej działają jako miejsca koncentracji naprężeń i sprzyjają inicjacji pęknięć. Niemniej jednak niższa lepkość biokompozytów jest zaletą dla przetwarzania materiału, który spełnia wymagania w zakresie zastosowania go do pakowania żywności.

Polilaktyd/cząstki MgO - stwierdzono, że w tej grupie materiałów wzrasta degradacja kompozytów wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza MgO i jest zależna w dużym stopniu od odczynu pH. Ponadto ze wzrostem zawartości napełniacza wzrasta cytokompatybilność kompozytów, co jest korzystne dla promowania proliferacji komórek i poprawy bioaktywności osnowy [141]. Kompozyty te znalazły zastosowanie jako implanty medyczne, materiały i elementy urządzeń ortopedycznych.

Polilaktyd/haloizyt (HNT) - stwierdzono znaczną poprawę właściwości mechanicznych dla nanokompozytów z dodatkiem HNT w stosunku do osnowy PLA. Zarejestrowano również wzrost wytrzymałości na zginanie i udarność, przy utrzymaniu stosunkowo niskiej gęstości około $1,196 \pm 0,001$. Właściwości te w przypadku opisywanych nanokompozytów zależą od stopnia dyspersji nanonapełniacza w osnowie PLA [23, 29, 49, 128].

2.3. Kompostowanie biopolimerów i biokompozytów

Biopolimery i biokompozyty, ze względu na pochodzenie można przetwarzać metodą kompostowania. W klasycznym ujęciu surowcem do produkcji kompostu są pochodzące z wycinki gałęzie drzew, skoszona trawa, liście, korzenie i tym podobne odpady (Rys. 2.4).



Rys. 2.4 Surowiec przeznaczony do kompostowania [149]

Następnie produkty biodegradowalne dostarcza się do specjalistycznych kompostowni i poddaje segregacji (Rys. 2.5).



Rys. 2.5 Sposób dowozu materiału biodegradowalnego do kompostowni a) [157] i jego segregacja b) [154]

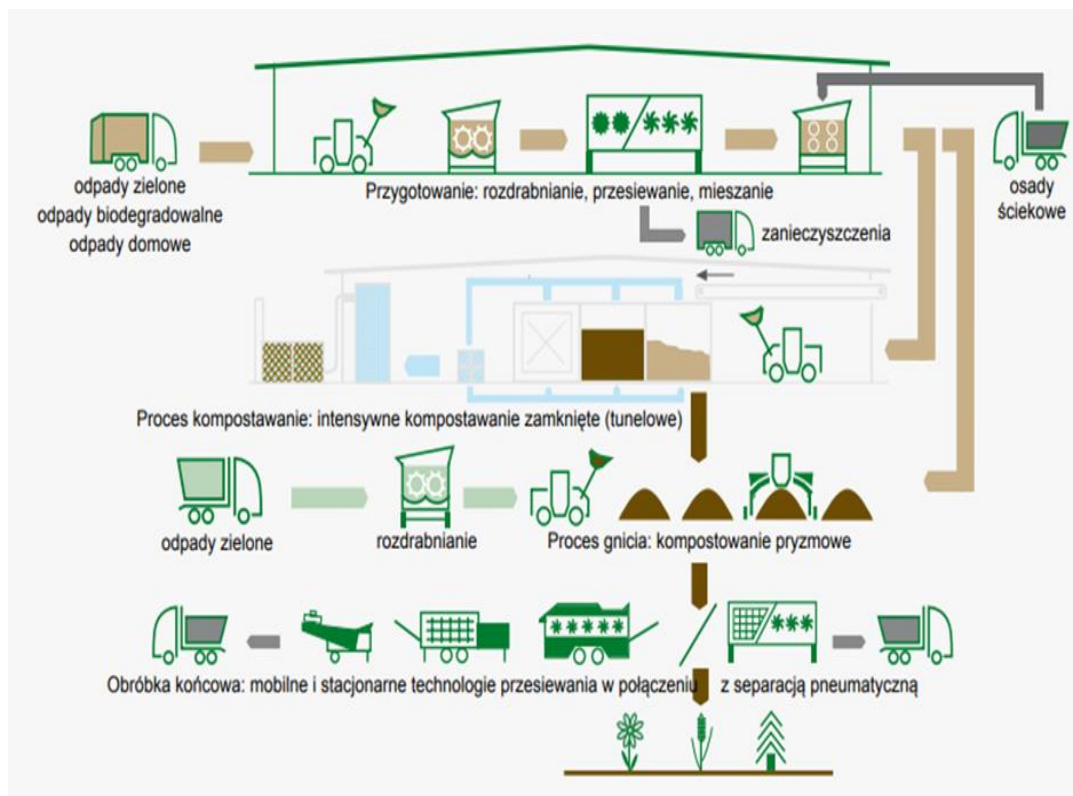
Można wyróżnić dwa różne systemy kompostowania [143, 145, 148, 151, 154]:

1. **Zamknięte systemy kompostowania**, gdzie wyodrębniamy systemy:

- z reaktorem kompostującym,
- z kompostowaniem tunelowym,
- z kompostowaniem reaktorowym,
- z system kompostowania modułowo-bębnowy.

2. **Otwarte systemy kompostowania** na wolnym powietrzu (pryzma).

Wybrane systemy kompostowania przedstawiono na rysunku 2.6.



Rys. 2.6 Schemat obrazujący dwa różne (zamknięty system kompostowania i kompostowanie w pryzmie) systemy kompostowania [151]

1. Zamknięty system kompostowania jest to proces kompostowania, który polega na prowadzeniu go w szczelnie zamkniętych systemach (w zamkniętym środowisku) z minimalną wymianą ciepła z atmosferą oraz różnorodnymi metodami napowietrzania, mechanicznej rotacji, w celu monitorującego przebiegu procesu. Systemy te zostały tak zaprojektowane, aby ograniczyć nieprzyjemne zapachy i skrócić czas tego procesu, poprzez kontrolę temperatury, przepływów gazów (głównie powietrza) i stężenia tlenu. Tego typu zamknięte systemy umożliwiają gromadzenie pyłów, zapachów i emisji gazów. Aktywne nawadnianie, napowietrzanie oraz mechaniczna rotacja umożliwiają diagnozowanie i nadzór procesu rozkładu. Przyspiesza to w znacznym stopniu główną fazę biodegradacji. Kompostowanie w zamkniętych systemach jest realizowane w oparciu o bardzo rygorystyczny cykl podziału na etapy: rozkładu wstępnego i dojrzewania. Etap procesu kompostowania wstępnego trwa krótko, bo od 2 do 5 tygodni, a etap kompostowania końcowego 7 do 26 tygodni. Pewną niedogodnością w zamkniętym systemie przetwarzania jest cena jego urządzeń. Instalacje i urządzenia przetwórcze są drogie, dlatego inwestycje początkowe są znaczne. Natomiast koszt już samej eksploatacji, obsługi, jest dużo niższy niż w przypadku kompostowania otwartego. Zamknięte systemy kompostowania można podzielić na dwie główne kategorie:

- z przepływem tłokowym (materiał przerabiany jest przesuwany sukcesywnie i cyklicznie w kierunku przesuwu surowca przekształcanego w układzie: pierwszy na wejściu, pierwszy na wyjściu [154]);
- dynamiczne (materiał przerabiany jest mechanicznie, cyklicznie mieszany w trakcie całego procesu).

Do podstawowych rodzajów kompostowania z systemem zamkniętym zaliczamy [143, 151, 154, 155]:

a) System zamknięty z reaktorem kompostującym - w pełni zautomatyzowanych reaktorach (zbiornikach, kontenerach, jak na rysunku 2.7) kompostujących, przetwarzane materiały typu organicznego są ułożone w stosy, intensywnie napowietrzane i w automatycznym procesie przesuwane przez urządzenie rotacyjne. Materiał organiczny jest nawadniany w trakcie przesuwu, w miarę potrzeby z systemem natryskowym usytuowanym na szczycie kontenera. Perforowana podłoga w tym układzie, umożliwia hałdom wentylowanie próżniowe.



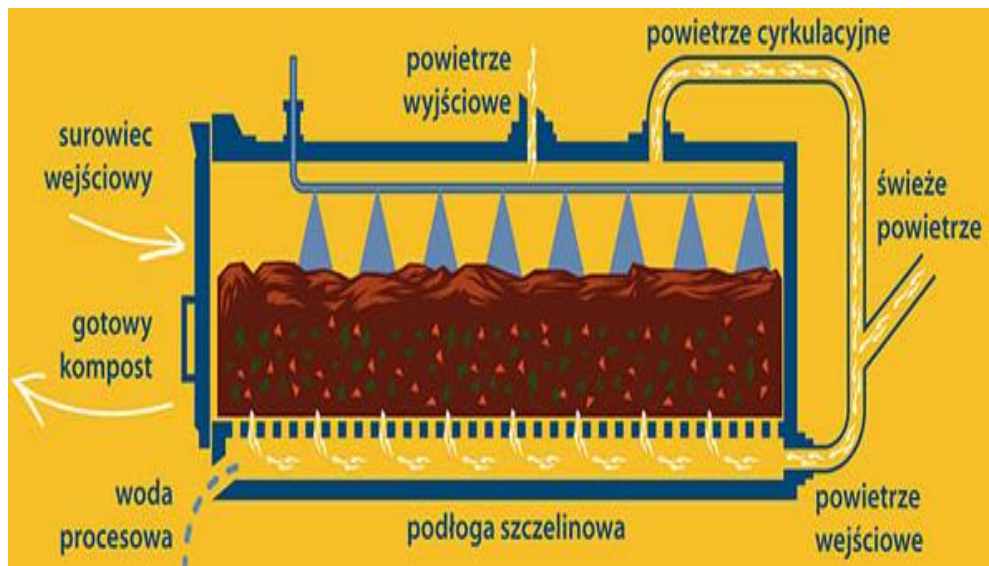
Rys. 2.7 System z reaktorem kompostującym [155]

Odbywa się to w ten sposób, że powietrze przechodzi przez kolejne biofiltry, aby zniwelować uciążliwość zapachowe. Rodzaj tego systemu jest przepływem tłokowym. Podczas rozkładu przerabiany surowiec „wędruje” od wejścia do wyjścia z reaktora. Następnie przechodzi do etapu dojrzewania i neutralizacji. W ten sposób staje się pełnowartościowym nawozem. Jest to przykład wykorzystania zalet systemu zamkniętego z systemem otwartego kompostowania w przyrodzie. Widok takiego kompostowania z wykorzystaniem kontenerów przedstawiono na rysunku 2.8.



Rys. 2.8 Kontenery typu zamkniętego, w których znajduje się materiał organiczny przerabiany na kompost [157]

Kompostowanie tunelowe działa podobnie do zamkniętych systemów kompostowania w reaktorach. Rozkład przerabianego materiału odbywa się w zamkniętych tunelach z ruchomą podłogą zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 2.9.



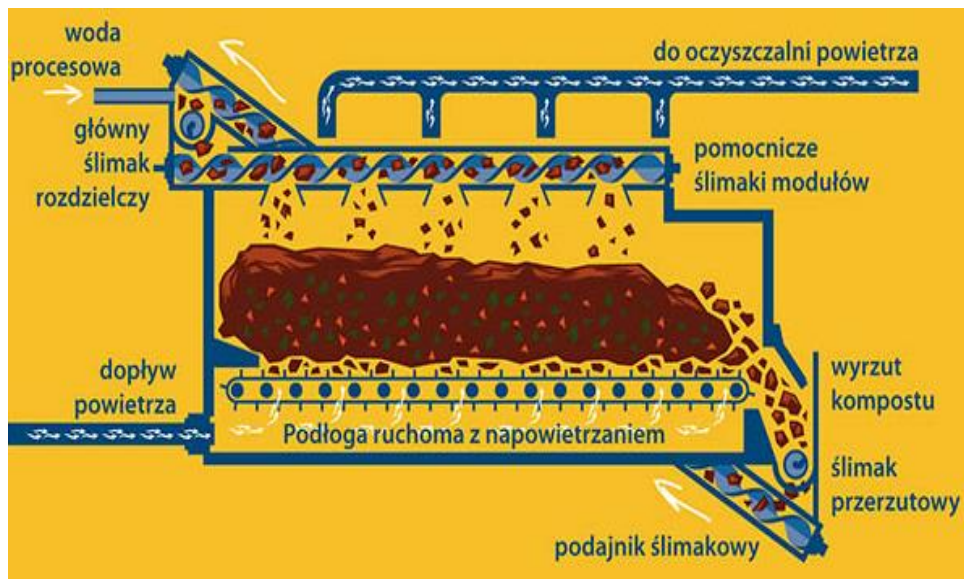
Rys. 2.9 System z kompostowaniem tunelowym [155]

Przerabiany materiał organiczny, w sposób ciągły przechodzi przez tunel, gdzie jest napowietrzany i nawadniany, w celu osiągnięcia odpowiedniego poziomu rozkładu. Wyprowadzane cyrkulacyjnie powietrze może być pod dozorem ujmowane oraz oczyszczane.

- b) **System zamknięty z kompostowaniem reaktorowym** – kompostownie wykonane są z betonu, żelbetonu oraz stali, co zilustrowano na rysunku 2.10). Są one sterowane (Rys. 2.11) w trybie wsadowym ze stacjonarnym lub niekiedy ruchomym, perforowanym dnem.



Rys. 2.10 Zbiornik z betonu, żelbetu i stali, w którym znajduje się kompost [172]



Rys. 2.11 System z kompostowaniem reaktorowym [155]

Analogicznie do kompostowania tunelowego w tym systemie, intensywny rozkład jest możliwy w ciągu 8-10 dni. Materiał organiczny ma tendencję do szybkiego wysuszenia i musi być cyklicznie nawilżany przez dozowanie wody. Zjawisko to jest wykorzystywane do biologicznej stabilizacji w systemach biologiczno-mechanicznego przetwarzania odpadów [155].

- c) **System zamkniętego kompostowania modułowo-bębnowy** - używa perforowanych bębnow (ewentualnie beczek), które poddaje się rotacji. Bębny lub beczki są bardzo korzystne dla wstępnego rozkładu, bowiem może nastąpić dobra homogenizacja i mechaniczny rozpad materiału organicznego. Stosowane są raczej do krótkiego wstępnego procesu kompostowania, w małych zakładach przetwórczych. Spowodowane jest to szybkim zużywaniem urządzeń w tym głównie ruchomych części mechanicznych w bębnach.
2. **System otwartego kompostowania na wolnym powietrzu (pryzmy)** - w systemie tym proces kompostowania odbywa się na odkrytym betonowym placu (Rys. 2.12 a oraz b). Odpady organiczne są w pierwszej kolejności rozdrabniane i usypywane w pryzmy, z wykorzystaniem urządzeń mechanicznych (Rys. 2.12 c).



a)



b)



c)

Rys. 2.12 Betonowe place z surowcem organicznym przeznaczonym do biodegradacji a) [143] i b) [148], kształtowanym w pryzmy c) [151]

Pryzmy są przekształcane, przerzucane z wykorzystaniem urządzeń mechanicznych, np. przerzucarek bramowych. Zapewnia to dokładne zmieszanie surowców organicznych i ich napowietrzenie, również przez systemy automatyczne, jak pokazano na rysunku 2.13.



Rys. 2.13 Układ automatycznego nawietrzania pryzm [145]

Urządzenia mechaniczne służą do automatycznego nawadniania przerzucanych pryzm. Proces kompostowania zewnętrznych surowców organicznych poddanych biodegradacji zachodzi w trzech fazach:

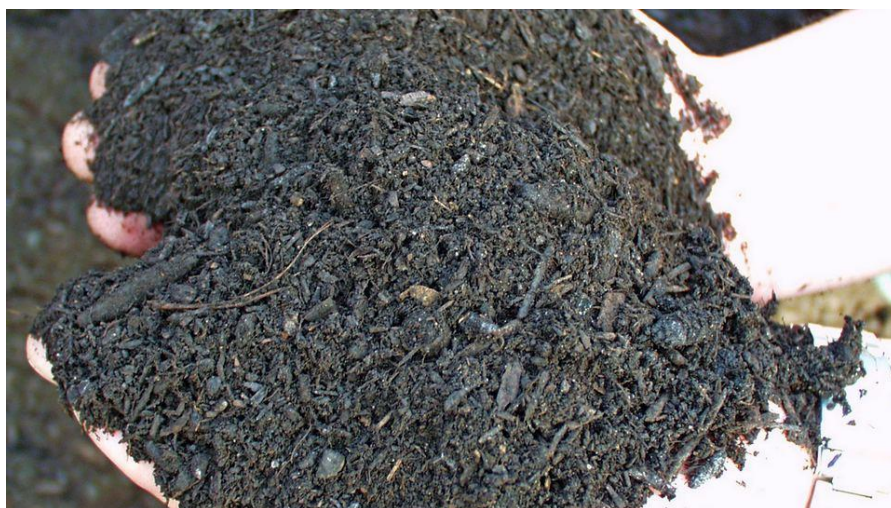
- faza I – kompostowanie intensywne z pełną automatyczną kontrolą przebiegu procesu;
- faza II – dojrzewanie intensywne w pryzmach. Może odbywać się w celu redukcji nieprzyjemnych zapachów i zarodników oraz przyspieszenia procesu dojrzewania pod przykryciem (Rys. 2.14);
- faza III – dalsze dojrzewanie w pryzmach.



Rys. 2.14 Dojrzewanie intensywne w pryzmach pod przykryciem [148]

Temperatura w pryzmie w pierwszej fazie kompostowania, fazie intensywnej procesu kompostowania może wzrastać do temperatury 70°C. W drugiej fazie

kompostowania materiał organiczny poddawany jest przetrucaniu i nawadnianiu. Kolejna, trzecia faza polega na dojrzewaniu produktu w pryzmach. W końcowym etapie następuje „sitowanie”. Związane jest to z przesiewaniem materiału na sitach, w celu podzielenia go pod względem rozmiaru i usunięcia nieprzekompostowanych fragmentów materiału organicznego. Efektem końcowym procesu kompostowania jest kompost (Rys. 2.15).



Rys. 2.15 Kompost powstały w kompostowniach otwartych-pryzmach [145]

Uzyskany produkt w postaci kompostu jest idealny jako materiał do użyźniania gleby. Może być wykorzystywany do wzbogacania wszystkich rodzajów gleb, aranżacji zielonych terenów miejskich, np. jako podłoże trawników, do rekultywacji terenów przemysłowych [143]. Kompost jest czystym mikrobiologicznie materiałem wzbogacającym glebę itp.

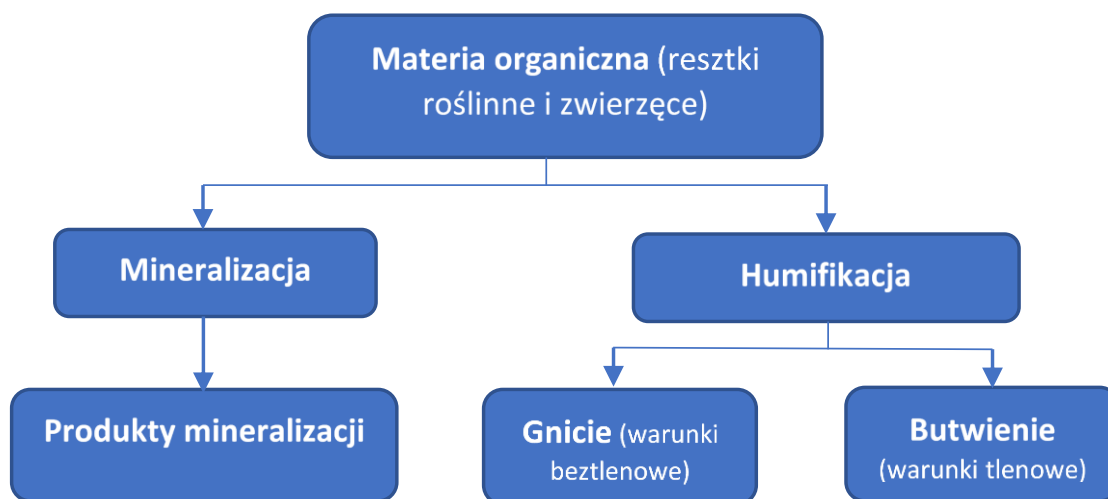
2.4. Powstawanie substancji próchnicznych oraz teoria cukrowo-białkowej kondensacji

Substancje organiczne w glebie ulegają ciągłym przemianom i stanowią układ dynamiczny. Przemiany w dużym stopniu są zależne od fauny glebowej, różnorodności mikroorganizmów i roślin, właściwości fizykochemicznych i hydrotermicznych gleb. Rośliny, żyjące w symbiozie z bakteriami azotowymi wchłaniają azot w postaci jonów azotanowych i amonowych. Jony te występują w wodzie i glebie na skutek procesów gnilnych oraz działania wolnożyjących bakterii azotowych. Organizmy roślinne wchłaniają jony przez systemy korzeniowe, przekształcają je w aminokwasy, z których zbudowane są białka [136]. Z tych ostatnich w procesie gnicia powstaje amoniak, czyli

związek chemiczny azotu i wodoru. Amoniak jest wtórnie generowany w trakcie procesów gnilnych, które są realizowane przez wyspecjalizowane bakterie i grzyby. Powstający amoniak jest przetwarzany przez bakterie nityfikacyjne lub jest uwalniany do atmosfery. Zbyt duża ilość amoniaku (jonów amonowych) w glebie, powoduje, że jest ona nadmiernie zasadowa, co przyspiesza proces gnicia materiałów organicznych, rozwój gnicia oraz dalszy wzrost zasadowości środowiska [161].

2.4.1. Powstawanie substancji próchnicznych

Przyjmuje się, że około 70% substancji organicznych ulega procesom mineralizacji, natomiast tylko 30% przekształca się w związki próchniczne [144]. Jak już wspomniano kształtowanie składu glebowego odbywa się z udziałem związków azotu. W procesach przemian substancji organicznej najczęściej następuje jej rozkład. Natomiast kompostowanie według definicji [125] jest to głównie rozkład. Aby nastąpił musi być zapewniony właściwy skład chemiczny komponentów oraz określony ich udział masowy, a także udział masowy odpowiednich mikroorganizmów, właściwa temperatura i wilgotność. Rozkład może być beztlenowy i tlenowy, z udziałem złożonych związków organicznych (białek, tłuszczu oraz węglowodanów). Zachodzą w nim dwa równoległe procesy biochemiczne tj. **mineralizacja i humifikacja**, co zilustrowano na rysunku 2.16.



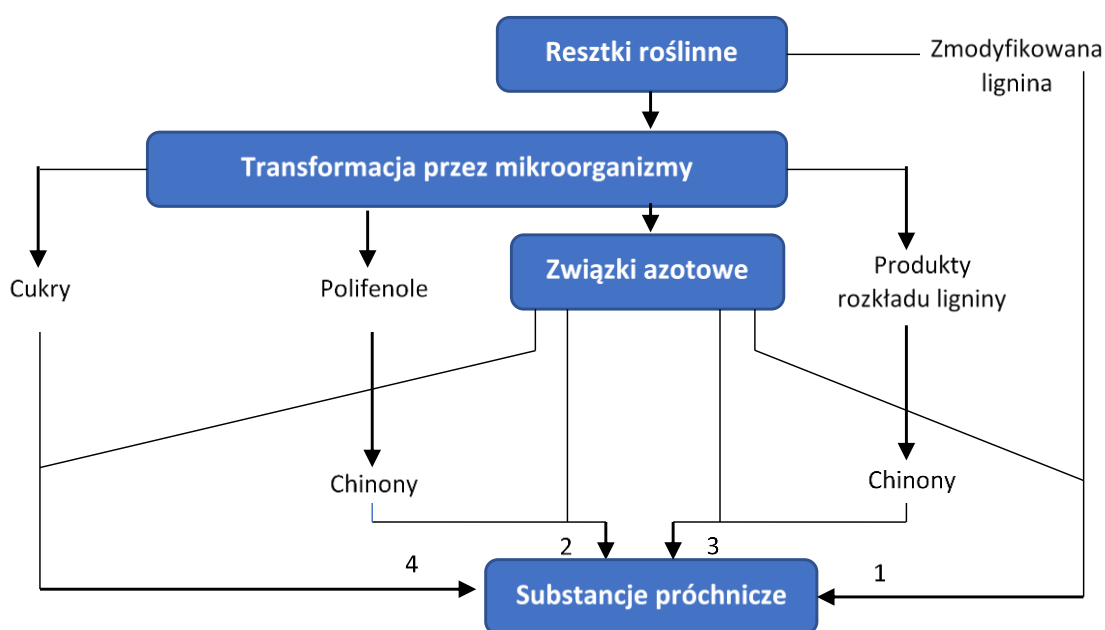
Rys. 2.16 Procesy przemian materii organicznej [144]

Jak pokazano na rysunku 2.16 mineralizacja jest to proces rozkładu substancji organicznych na związki nieorganiczne (mineralne), takie jak: dwutlenek węgla, woda, amoniak, fosforany, azotany, siarczany, itp., z jednoczesnym uwolnieniem energii. Polega to na egzotermicznym utlenianiu substancji organicznej do tych związków nieorganicznych.

Humifikacja, rozumiana jest jako synteza składników w wielkocząsteczkowe substancje próchnicze. Odbywa się ona, w dwóch etapach tj. rozkład, czyli butwienie z udziałem tlenu i gnicie bez udziału tlenu oraz synteza związków próchnicznych [165].

Efektom humifikacji jest humus inaczej zwany też próchnicą, z którego rośliny czerpią związki pokarmowe. Zawiera on kwasy humusowe, które umożliwiają wiązanie w podłożu mikro i makroelementów niezbędnych roślinom do życia. Substancje zawarte w humusie powodują zmianę morfologii gleby, poprzez jej rozluźnienie, wzrost pojemności wodnej gleb lekkich oraz ułatwiają rozwój mikroorganizmów glebowych, a te z kolei rozkładają materię organiczną i ułatwiają wymianę gazową w glebie. Dzięki czemu gleba staje się bardziej wydajna oraz wykazuje lepsze właściwości termiczne i hydrotermiczne, gdyż bogata w próchnicę gleba szybko się nagrzewa, długo utrzymuje ciepło i łatwo chłonie wodę, chroniąc rośliny przed suszą [158].

Proces humifikacji ma charakter biochemiczny i jest znacznie bardziej złożony niż proces mineralizacji. Towarzyszą mu procesy polimeryzacji i kondensacji powstających produktów (Rys. 2.17).



Rys. 2.17 Powstawanie substancji przy tworzeniu się humusu [121]

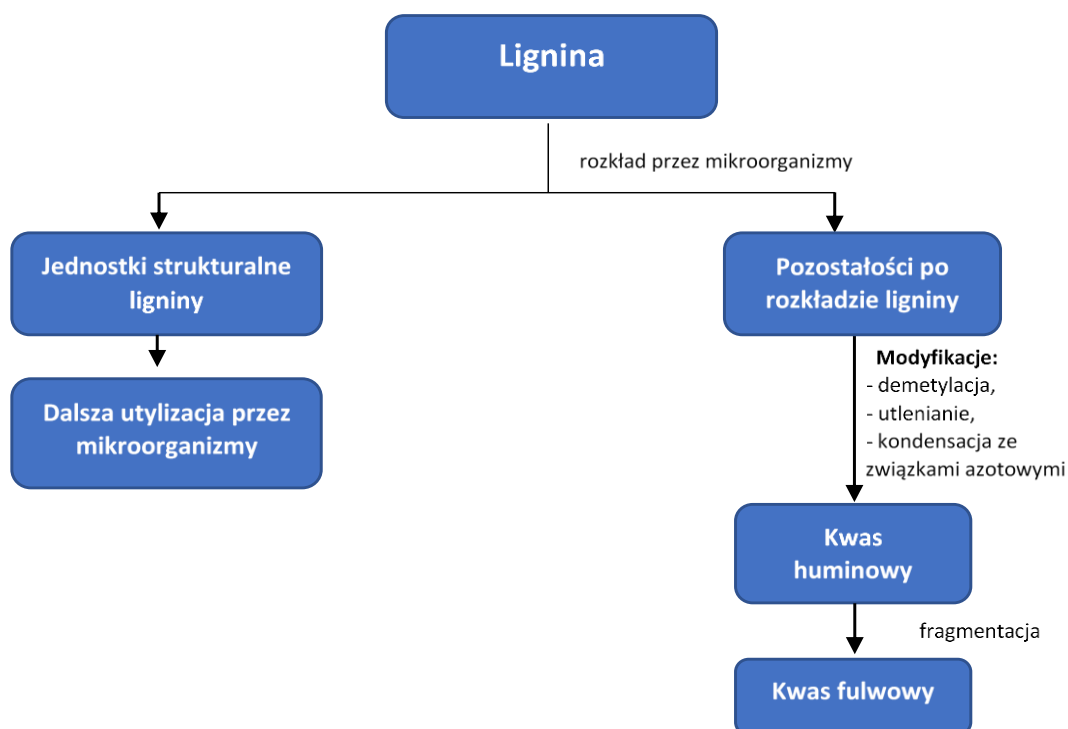
2.4.2. Teorie powstawania związków próchnicznych

Istnieją różne teorie powstawania związków próchnicznych, czyli **humusu**. Do powszechnie znanych należą: **teoria ligninowa Waksmana**, według której związki

próchniczne pochodzą od przetworzonej ligniny, **teoria polifenoli** oraz **teoria kondensacji cukrowo-białkowej**. Wszystkie te teorie związane z powstawaniem związków próchnicznych mogą przebiegać we wszystkich glebach, ale w różnym stopniu oddziaływania oraz w zmiennej kolejności. Związki próchnicy powstałe zgodnie z teorią ligninową zachodzą najczęściej w glebach mokrych, wilgotnych, słabo napowietrzonych. Natomiast teoria polifenoli dotyczy gleb leśnych. Teoria cukrowo-białkowej kondensacji może odnosić się do gleb klimatu kontynentalnego, gdzie występują drastyczne zmiany wilgotności, nasłonecznienia (naświetlania) i temperatury [121, 144].

Teoria ligninowa (Waksmana) - dowodzi, że związki próchniczne powstają z ligniny. Lignina inaczej drzewnikiem jest polimerem, złożoną substancją organiczną. Wraz z celulozą oraz innymi substancjami tworzy materiał komórkowych ścian roślin i występuje przede wszystkim w drewnie. Jego monomery to związki organiczne, które są pochodnymi alkoholi fenolowych [167]. Rozkład ligniny postępuje przez udział grzybów. Produktem tego rozkładu jest biała zgnilizna drewna, która wzbogaca glebę w związki azotowe [70, 74]. Lignina cechuje się bardzo dobrymi właściwościami chłonnymi, nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

Według Waksmana lignina ulega procesowi rozkładu w części przez mikroorganizmy (Rys. 2.18).



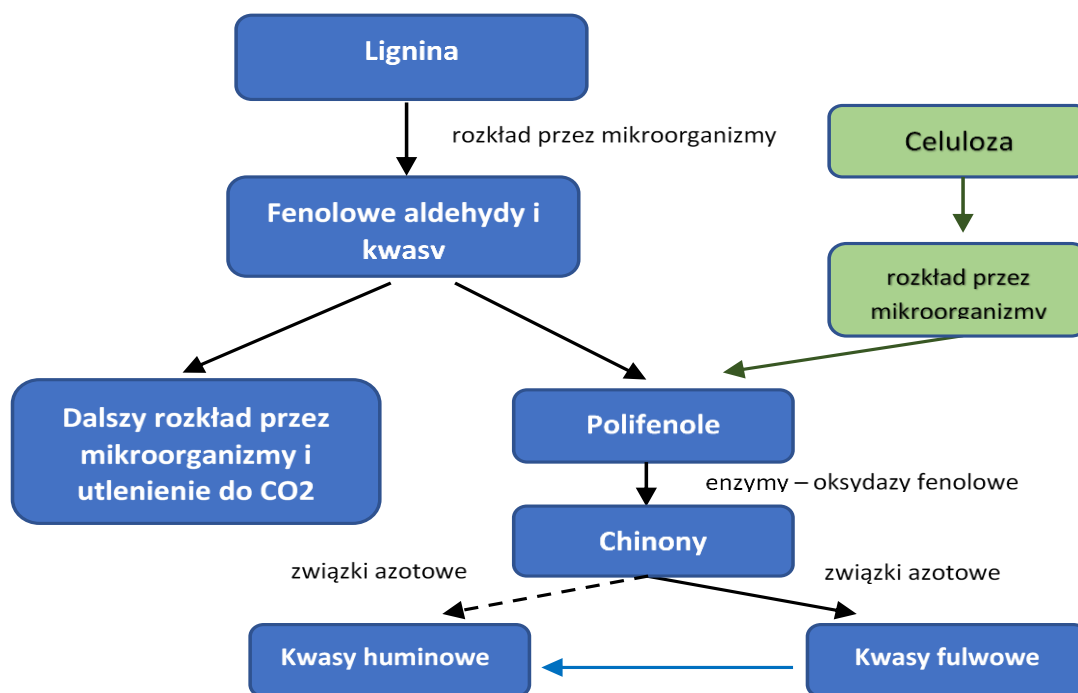
Rys. 2.18 Teoria ligninowa wg Waksmana [135]

Pozostałości ligniny po rozkładzie przez mikroorganizmy stanowią składniki powstających związków próchnicznych. Przeobrażenia w ligninie obejmują: powstawanie grup fenolowych (-OH), spadek ilości grup metoksyłowych-OCH₃ oraz skrócenie bocznych łańcuchów węglowych do grup COOH. Przetworzona w ten sposób lignina ulega dalszym przemianom, w wyniku których powstają najpierw kwasy huminowe, ulegające w części utlenieniu i fragmentacji, a następnie kwasy fulwowe.

Powstawanie związków próchnicznych ze zmodyfikowanej ligniny ma duże znaczenie w torfach, osadach jeziornych i słabo napowietrzonych glebach [121, 144]. Waksman podał siedem argumentów popierających tę teorię. Należą do nich [144]:

- lignina i kwasy huminowe są rozkładane przez mikroorganizmy ze znaczną trudnością;
- lignina i kwasy huminowe są częściowo rozpuszczalne w alkoholu i pirydynie;
- lignina i kwasy huminowe są rozpuszczalne w zasadach;
- lignina i kwasy huminowe zawierają grupy metoksyłowe (OCH₃), a ich ilość zmniejsza się wraz z postępującą fazą rozkładu;
- lignina i kwasy huminowe mają z natury charakter kwaśny;
- w czasie ogrzewania ligniny w roztworze zasadowym, przechodzi ona w kwasy huminowe zawierające grupy metoksyłowe;
- kwasy huminowe mają podobne właściwości do utlenionej ligniny.

Teoria polifenoli – to teoria, która odnosi się również do ligniny jako czynnika oddziałującego na tworzenie się próchnicy. Jednak jej rola jest określana według dwóch innych koncepcji. Pierwsza z nich dotyczy teorii polifenoli według Flaiga (1966), który twierdzi, że lignina w wyniku działania mikroorganizmów rozkładana jest do podstawowych jednostek strukturalnych, tzw. jednostek fenylopropanowych [144] (Rys. 2.19). Jednostki te ulegają demetylacji i utlenieniu bocznych łańcuchów węglowych pod wpływem enzymów - oksydaz fenolowych w rezultacie, czego z fenoli powstają chinony. Natomiast chinony, które mają dobre właściwości utleniające, reagują ze związkami azotowymi i tworzą związki próchniczne, czyli kwasy humusowe [144].



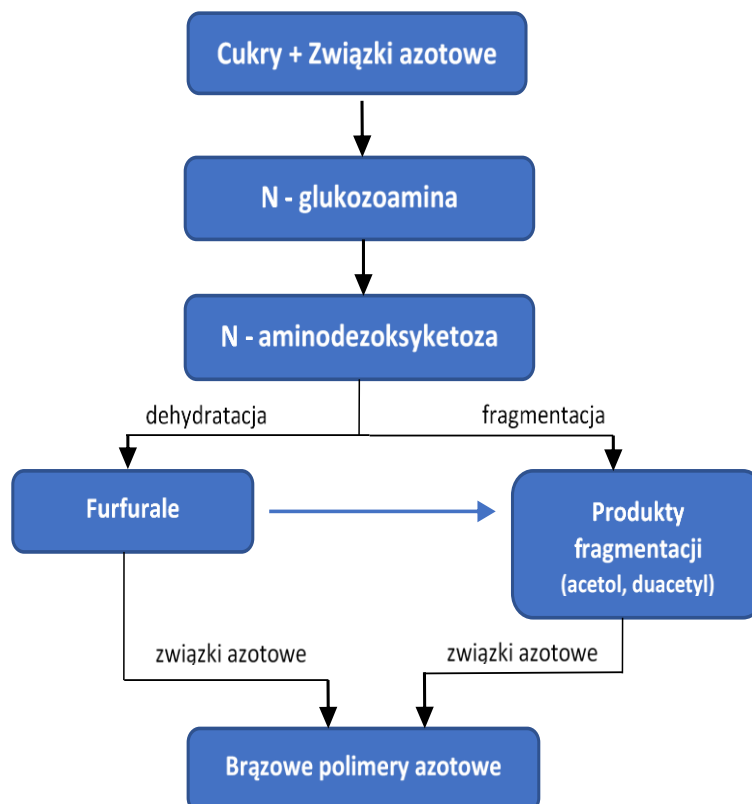
Rys. 2.19 Teoria polifenoli wg Flaiga i wg Kononowa [121]

Druga z nich według Kononowa [144] podkreśla bardzo dużą rolę mikroorganizmów przy tworzeniu polifenoli, które nie są syntezowane z ligniny tylko z celulozy i innych substratów. Kononow określił następujące etapy powstawania związków humusowych (próchnicznych), w których to mikroorganizmy rozkładają cukry proste, część białka i celulozy w resztkach roślinnych. Celuloza natomiast jest rozkładana przez miksobakterie, które syntezują polifenole. Polifenole w wyniku działania enzymów fenolowych (oksydaz) są utleniane do chinonów, które reagują ze związkami azotowymi i tworzą związki próchniczne (Rys. 2.19). Następnie rozkłada się lignina, w wyniku czego uwalniane są fenole, które również służą jako materiał do syntezy związków próchnicznych [144].

Powyższe dwie teorie Flaiga i Kononowa nie spełniają oczekiwań autorki pracy dotyczącej przyspieszenia procesu kompostowania biomateriałów. Wiadomym jest bowiem, że szybkość rozkładu resztek roślinnych uzależniona jest od zawartości ligniny, której udział wpływa hamująco na procesy tego rozkładu. Najłatwiej ulegają rozkładowi cukry, skrobia i proteiny, najtrudniej zaś lignina, woski i garbniki, dlatego też teoria cukrowo-białkowa wydaje się być najbardziej adekwatna do rozwiązania poruszonego problemu naukowego, tj. szybkiego kompostowania biomateriałów.

Teoria cukrowo-białkowej kondensacji - w teorii tej Stevenson stwierdził, że: cukry i aminokwasy, powstałe jako produkty metabolizmu mikroorganizmów glebowych, przechodzą nieenzymatyczną polimeryzację do form azotowych polimerów o barwie brązowej (Rys. 2.20). W wyniku reakcji cukru ze związkiem azotowym, np. aminokwasem powstaje N-glukozaamina. Przechodzi ona następnie w N - aminodezoksyketozę. Związek ten może ulegać fragmentacji, w wyniku której powstają łańcuchy 3-węglowe aldehydów i ketonów jak acetoł, diacetyl oraz dehydratacji, w której powstają furfurale. Otrzymane w ten sposób związki są silnie reaktywne i w obecności związków azotowych szybko polimeryzują w skomplikowane układy azotowe [144]. Słabą stroną tej teorii jest fakt, że w temperaturach jakie panują w glebie wymienione reakcje zachodzą bardzo powoli. **Dlatego, aby przyspieszyć proces kompostowania należy odpowiednio dobrać parametry czasowo-temperaturowe lub dodać katalizatora w postaci: cukrów, co zdaniem autorki pracy może przyspieszyć proces kompostowania.**

Poza tym w środowisku naturalnym częste, niekonsekwentne zmiany parametrów hydro-termicznych (wysychanie, zalewanie, zamarzanie, topienie, itp.) mogą ułatwiać proces polimeryzacji cukrów oraz składników azotowych [121].



Rys. 2.20 Schemat teorii cukrowo-białkowej kondensacji według Stevensona [121]

Podobne przemiany zachodzą podczas dehydratacji (zmniejszenia ilości wody) produktów spożywczych. Związane jest to z oddziaływaniem cukru w wysokiej temperaturze na biomateriały. W zmiennej temperaturze rozpoczyna się glikacja białek, a więc proces nieenzymatycznego przyłączania się prostych cukrów sześciowęglowych, przede wszystkim glukozy, do wolnych grup aminowych kolagenu i elastyny. Wskutek tego powstają zaawansowane produkty glikacji *ang. Advanced Glycation Products (AGE)*, które są nieodwracalnie powiązane z białkami i uszkadzają je. AGE powstają w wyniku oddziaływań w podwyższonej temperaturze produktów zawierających cukier, białka i/lub tłuszcz. Im wyższa temperatura i dłuższy czas oddziaływania, tym powstaje więcej zaawansowanych produktów glikacji.

Proces glikacji polega na tworzeniu się produktów zaawansowanej glikacji (AGE) podczas nieenzymatycznej reakcji między cukrami redukującymi, a białkami, lipidami lub kwasami nukleinowymi i prowadzi do szybkiej destrukcji. **Dlatego proponuje się w dalszej części pracy do procesu kompostowania dodać cukier w postaci melasy buraczanej, która zawiera duże ilości związków azotowych. Jest tanią substancją energetyczną, biodegradowalną i łatwo przyswajalną przez glebę. Planuje się ocenić jej oddziaływanie na szybkość tworzenia się kompostu z materiałów biodegradowalnych szczególnie polilaktydu (PLA) wraz z nanorurkami haloizytowymi (HNT).**

3. Teza i cel pracy

W poprzednich rozdziałach pracy oraz podczas realizacji projektu „Inkubator Innowacyjności 2.0”, pt. „Innowacyjne biodegradowalne kompozyty polilaktydowo-haloizytowe do zastosowań w medycynie i stomatologii” stwierdzono, że ze względu na rosnącą liczbę zanieczyszczeń i odpadów z tworzyw sztucznych jest pożądane wykorzystywanie kompozytów biopolimerowych. Opracowanie takich materiałów wymaga jednak opracowania sposobu degradacji i\lub rozkładu tych tworzyw. Stwierdzenia te pozwoliły na sformułowanie następującej tezy pracy:

Jest możliwe wytworzenie biomateriałów i przeprowadzenie całkowitego procesu recyklingu organicznego nanokompozytów polilaktydowo/haloizytowych w oparciu o warunki symulowane w przyrodzie przemysłowej z autorskim zastosowaniem cukrów złożonych w celu potwierdzenia teorii cukrowo-białkowej kondensacji przy recyklingu tych biokompozytów.

Bowiem, zgodnie teorią rozkładu masy przez cukry, czyli z teorią cukrowo-białkowej kondensacji według Stevensona [121]: cukry i aminokwasy, powstałe jako produkty metabolizmu mikroorganizmów glebowych, przechodzą nieenzymatyczną polimeryzację do form azotowych polimerów. W wyniku reakcji cukru ze związkami azotowymi powstaje N-glukozaamina. Związki te są silnie reaktywne i w obecności związków azotowych (znajdujących się w cukrach np. melasie buraczanej) szybko polimeryzują w złożone formy azotowe. Podobne przemiany zachodzą podczas dehydratacji produktów spożywczych, czyli odpadów przemysłowych. Dlatego autorka udowodni, że cukry złożone można zastosować do biodegradacji (recyklingu organicznego) biokompozytów PLA/haloizyt.

Zatem:

Celem pracy jest wytworzenie biomateriałów i opracowanie technologii recyklingu organicznego z wykorzystaniem teorii cukrowo-białkowej kondensacji nanokompozytów polilaktydowo/haloizytowych. Aby zrealizować przyjęty cel zaproponowano następujący program pracy:

1. Opracowanie techniki połączenia składników kompozycji napełniacz/PLA, np. przez modyfikację nanocząstek polimerem naturalnym, tj. żelatyną na etapie wytwarzania biokompozytów.

2. Opracowanie procesu technologicznego wytwarzania biokompozytów, poprzez dobór odpowiednich urządzeń technologicznych oraz parametrów procesu wytwarzania, w tym wybór optymalnych parametrów technologicznych.
3. Określenie struktury i wybranych właściwości fizykochemicznych i mechanicznych otrzymanych biomateriałów w aspekcie ich recyklingu.
4. Opracowanie i analiza procesu recyklingu kompozytów polimerowych, a w szczególności biokompozytów polilaktydowo/haloizytowych, w celu określenia technologicznych uwarunkowań ich powstawania, struktury i właściwości.
5. Opracowanie technologii kompostowania biokompozytów w warunkach symulujących warunki panujące w kompostowniach przemysłowych w celu ustalenia parametrów procesu recyklingu.
6. Określenie wpływu procesu recyklingu (kompostowanie w warunkach symulowanych w przyrodzie przemysłowej oraz kompostowanie w warunkach symulowanych w przyrodzie przemysłowej z zastosowaniem cukrów złożonych) na strukturę i wybrane właściwości fizyczne wytworzonych biokompozytów.
7. Wskazanie potencjalnego zastosowania w medycynie i konstrukcjach maszyn.

Zakres pracy obejmował technologię wytwarzania i przetwarzania biokompozytów.

4. Metodyka badań własnych, technologia wytwarzania i przetwarzania biokompozytów oraz materiał badawczy

4.1. Plan badań

W oparciu o przyjęty zakres pracy zaproponowano następujący plan jego realizacji:

- 1) analizę procesu modyfikacji nanocząstek haloizytowych w celu określenia metody modyfikacji i parametrów procesu poprzez analizę danych pochodzących z dostępnych publikowanych wyników badań;
- 2) analizę procesu wytwarzania kompozytów polimerowych, a w szczególności kompozytów o osnowie biodegradowalnej:
 - określenie technologicznych uwarunkowań ich powstawania, struktury i właściwości w zależności od udziału nanocząstek;
 - wykazanie różnic pomiędzy wytworzonymi biokompozytami o różnym udziale fazy wzmocnienia modyfikowanej polimerem naturalnym poprzez analizę:
 - danych pochodzących z dostępnych publikowanych wyników badań;
 - badań własnych, przede wszystkim badań makroskopowych i mikroskopowych;
 - wstępną analizę mechanizmów wzmocnienia wytwarzanych biokompozytów przeprowadzoną w celu ustalenia, jakie czynniki mogą wpływać na właściwości gotowych wyrobów podczas wytwarzania kompozytów o osnowie biodegradowalnej z udziałem nanocząstek;
- 3) ustalenie warunków recyklingu w wyniku kompostowania poprzez analizę:
 - danych pochodzących z dostępnych publikowanych wyników badań dotyczących procesu recyklingu materiałów biodegradowalnych;
 - warunków panujących w kompostowniach przemysłowych;
- 4) badania eksperymentalne związane z:
 - modyfikacją fazy wzmocnienia i wytworzeniem biokompozytów;
 - określeniem właściwości mechanicznych i fizykochemicznych wytwarzanych biokompozytów, w tym:
 - analizę właściwości termicznych;
 - gęstości właściwej;
 - udarności,

- nasiąkliwości (chłonności) wody;
- ubytku masy;
- twardości;
- lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego;
- ocenę struktury z wykorzystaniem badań makro i mikroskopowych.
- badaniem mechanizmów wzmocnienia materiałów biokompozytowych o różnym udziale fazy poprzez porównanie ich właściwości;
- wskazanie technologii recyklingu dla biokompozytów o osnowie biodegradowalnej przez przeprowadzenie procesu kompostowania w warunkach symulujących warunki panujące w kompostowniach przemysłowych;
- **opracowanie nowatorskiej technologii recyklingu organicznego dla nanokompozytów o osnowie biodegradowalnej przez przeprowadzenie procesu kompostowania z zastosowaniem cukrów złożonych w warunkach symulujących warunki panujące w kompostowniach przemysłowych;**
- określenie właściwości fizykochemicznych i struktury biokompozytów po procesie kompostowania przez okres 1, 2 i 3 miesięcy, w tym:
 - lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego;
 - ubytku masy;
 - nasiąkliwość (chłonność) wody;
 - twardości;
 - ocenę struktury z wykorzystaniem badań makro i mikroskopowych.

5) opracowanie wyników badań poprzez:

- opis nowatorskiej metody recyklingu biokompozytów o osnowie biodegradowalnej z wykorzystaniem kompostowania z dodatkiem cukrów złożonych, w tym określenie parametrów procesu, przedstawienie zaleceń i schematu postępowania;
- przedstawienie wytycznych dotyczących możliwości zastosowania wytwarzanych biokompozytów w medycynie i konstrukcjach maszyn.

4.2. Metody badań

Do określenia wybranych właściwości fizykochemicznych, użytkowych i struktury biokompozytów przed procesem kompostowania i po procesie kompostowania z uwzględnieniem dwóch technologii recyklingu przez okres 1, 2, 3 miesięcy stosowano następujące metody badawcze.

4.2.1. Badanie DSC właściwości termicznych

Badania właściwości termicznych kompozytów przeprowadzono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przy użyciu aparatury DSC 821 firmy Mettler-Toledo Inc. Badanie przeprowadzono w dwóch cyklach: pierwsze grzanie od 30°C do 200°C, następnie ochłodzenie do 0°C i drugie grzanie od 0°C do 250°C. Wszystkie etapy grzania i chłodzenia prowadzono z prędkością 10°C/min w atmosferze azotu (66 ml/min).

Na podstawie termogramów DSC otrzymanych z drugiego cyklu grzania i chłodzenia wyznaczono temperaturę zeszklenia (T_g), temperaturę zimnej krystalizacji (T_{cc}) i entalpię (ΔH_{cc}), temperaturę topnienia (T_m) i entalpię (ΔH_m) oraz temperaturę degradacji (T_d). Stopień krystaliczności (X_c , %) obliczono według równania (4.1):

$$X_c, \% = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^o \left(1 - \frac{\%wt.filler}{100}\right)} \cdot 100 \quad (4.1)$$

gdzie: ΔH_m - wartość teoretyczna entalpii topnienia w pełni krystalicznego polimeru (tym przypadku dla PLA wynosi 93,7 J g⁻¹ [108]).

4.2.2. Badania makroskopowe

Podczas badań makroskopowych poddano analizie morfologię powierzchni biokompozytów okiem nieuzbrojonym lub przy powiększeniu do około 50 razy, np. przy pomocy lupy zgodnie z normą (PN-EN 1321:2000, ISO17639) [91]. Ze względu na zastosowane duże powiększenie możliwa była ocena struktury powierzchni, np. barwy, wydzieleni, gładkości (topografii), pęknięć i innych nieciągłości struktury.

4.2.3. Badania gęstości metodą hydrostatyczną

Oznaczenie gęstości wykonano metodą hydrostatyczną wg normy PN-EN ISO 1183-1:2013-06 [92]. Gęstość (4.2) jest to stosunek masy próbki tworzywa do jej

objętości w danej temperaturze. Oznacza to, że masa jest w gramach na 1 cm³ danego tworzywa [52, 92, 116, 170]:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.2)$$

gdzie: m – masa [g];

V - objętość [cm³].

Oznaczenie gęstości bazuje na precyzyjnym pomiarze masy próbki za pomocą wagi hydrostatycznej z dokładnością do 0.01 g (Rys. 4.1). Umożliwia ona pomiar gęstości materiału (szczególnie o nieregularnych kształtach) w oparciu o prawo Archimedesesa. Pomiar polega na dwukrotnym ważeniu badanego materiału: raz w powietrzu, drugi raz w cieczy wzorcowej, najczęściej w wodzie destylowanej [116].



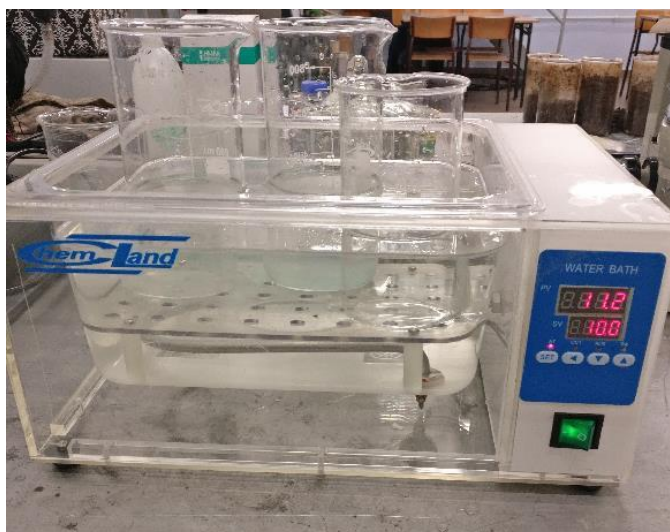
Rys. 4.1 Stanowisko do badania gęstości

4.2.4. Badanie nasiąkliwości (chłonności) wody

Nasiąkliwość inaczej chłonność, absorpcja jest to wyrażany w procentach stosunek masy wody, która została pochłonięta przez próbkę do suchej masy próbki. Sposób ten pozwala na obliczenie chłonności masowej. Sama szybkość nasiąkliwości przez kompozyty polimerowe jest niska, lecz duży wpływ na ten proces ma wielkość próbki, którą badamy. Mniejsze próbki nasycają się szybciej. Nie ma to znacznego wpływu na ocenę nasiąkliwości, tylko na czas trwania procesu. Aby uniknąć błędów, w przypadku, gdy mamy do czynienia z różnymi kształtami próbek, częściej używany

jest stosunek masy wody pochłoniętej do samej powierzchni próbki, zgodnie z normą PN-EN ISO 62:2008 [52, 94].

W pracy oznaczenie chłonności wody zostało przeprowadzone metodą wagową, która została wybrana z uwagi na największą popularność w literaturze światowej, jak i krajowej [49, 50, 52, 94], a ponadto jest ona rekomendowana jako właściwa metoda do przeprowadzania tego typu badań porównawczych w odniesieniu do szerokiej gamy materiałów. Początkowo próbki suszono w temperaturze 70°C przez 24 godziny, a następnie poddano je studzeniu w eksykatorze oraz zważono z dokładnością do 0.1 mg. Badanie absorpcji wody przeprowadzono w wodzie destylowanej w temperaturze 23°C dla kwadratowych próbek o boku 10±1 mm. Stanowisko badawcze przedstawiono na rysunku 4.2.



Rys. 4.2 Stanowisko do badania nasiąkliwości (chłonności) materiału

Próbki ważono w interwale, co 30 min w celu zaobserwowania stabilizacji masy. Chłonność wyliczono ze wzoru (4.3):

$$c = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (4.3)$$

gdzie: c – chłonność wody [%],

m_1 – masa próbki po wysuszeniu [g],

m_2 – masa próbki nasyconej [g].

Na bazie wyznaczonego przebiegu chłonności wody oraz II Prawa Ficka [41, 42, 52] został określony współczynnik dyfuzji wody. Gdy założymy, że wilgotność oraz

temperatura nie uległa zmianie to współczynnik dyfuzji D płyty o bezgranicznie dużych przeciwległych powierzchniach ukierunkowany w stronę grubości kompozytu jest wyrażony za pomocą wzoru (4.4):

$$D = \pi \cdot \left(\frac{h}{4 \cdot M_m} \right)^2 \cdot \left(\frac{M_1 - M_2}{t_1^{1/2} - t_2^{1/2}} \right)^2 \quad (4.4)$$

gdzie: D - współczynnik dyfuzji [$\frac{mm}{s^2}$],

M_m - zawartość wody, która odpowiada stanowi nasycenia [%],

M_1 - procentowa zawartość wody zaabsorbowanej w czasie t_1 [%],

M_2 - procentowa zawartość wody zaabsorbowanej w czasie t_2 [%],

h - grubość badanej próbki [mm].

4.2.5. Badanie udarności metodą Charpy'ego

Oznaczanie udarności wykonano metodą Charpy'ego wg PN-EN ISO 179-1:2010 [93], przy użyciu młota wahadłowego typu B5102,201 (Zwick/Roell), z uderzeniem krawędziowym (e), dla próbek bez karbu (U).

Badanie udarności metodą Charpy'ego [52, 93] polega na swobodnym spadku wahadła z początkową energią K zgodnie ze wzorem (4.5) $\max=300$ J, który wychylony jest o kąt α . Swobodny spadek tego wahadła powoduje złamanie próbki z karbem lub bez karbu, które powoduje utratę energii wahadła i tym sposobem wahadło wychyla się o kąt β , obrazując tym samym, ile energii pochłonęło złamanie próbki.

$$K = K_{max} - K_1 = m \cdot g \cdot R \cdot (\cos\beta - \cos\alpha) \quad (4.5)$$

gdzie: K – energia złamania próbki [J],

K_1 – energia kinetyczna po złamaniu próbki, która powoduje wychylenie młota o kąt β ,

m – masa wahadła młota [kg],

g – przyspieszenie ziemskie, $g = 9,81$ [$\frac{m}{s^2}$],

R – odległość od środka próbki ustawionej na podporach do osi wahadła młota [mm],

α – kąt spadania wahadła młota [°],

β – kąt wychylenia wahadła młota po złamaniu próbki [°].

Udarność jest to praca potrzebna do dynamicznego złamania próbki, w odniesieniu do pola powierzchni przekroju poprzecznego próbki w miejscu karbu lub złamania S_0 (4.6).

$$KC = K \cdot \frac{K}{S_0} \quad (4.6)$$

gdzie: KC – udarność metodą Charpy'ego [$\frac{J}{m^2}$],

K – energia uderzenia młota [J],

S_0 – pole przekroju próbki w miejscu karbu [cm^2].

4.2.6. Pomiar ubytku masy w czasie metodą grawimetryczną

Pomiar ubytku masy w badanych materiałach przeprowadzono metodą grawimetryczną, która polega na pomiarze masy. Badano próbki przed procesem kompostowania i po procesie kompostowania przez okres 1, 2, 3 miesięcy. Badano po trzy próbki z każdej grupy materiałowej, a wyniki uśredniono.

Ubytek masy (Δm) obliczano ze wzoru (4.7):

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (4.7)$$

gdzie: m_0 – masa początkowa próbek (przed kompostowaniem) [g],

m_1 – masa próbek po procesie (po kompostowaniu) [g].

4.2.7. Badania twardości metodą Shore'a

Pod pojęciem twardości uważa się opór materiału, jaki stawia na skutek wnikania w niego twardszego materiału. Do badania twardości kompozytów polimerowych wykorzystano metodę Shore'a [95]. Metoda ta polega na wyznaczeniu głębokości wnikania wgłębnika w próbkę. Podczas badania wykorzystano twardościomierz pokazano na rysunku 4.3. Wgłębnik jest obciążany sprężyną o ustalonej charakterystyce. Im większa twardość badanego materiału, tym mniejsza jest głębokość zagłębienia, ale tym większe jest obciążenie wgłębnika [95]. W związku ze zróżnicowaniem twardości badanych materiałów używa się różnych wgłębników oraz twardości sprężyn, dla których sporządzono szereg różnych skali Shore'a. Najbardziej znanymi skalami są Shore A i D [52]. Zakres stosowania zaczyna się w badaniu miękkich elastomerów (Shore A) i ma

koniec na badaniach termoplastycznych tworzyw sztucznych (Shore D). W pracy do badania materiałów kompozytowych zastosowano metodę Shore'a w skali D.



Rys. 4.3 Twardościomierz Shore'a

4.2.8. Ocena mikrostruktury przy pomocy mikroskopu elektronowego (SEM)

Morfologię powierzchni kompozytów PLA z dodatkiem haloizytu po procesie kompostowania analizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (Mira 3, TESCAN, Brno, Czechy) z obrazowaniem o wysokiej rozdzielczości. Analizę mikrostruktury wykonano dla próbek uprzednio napylnych cienką warstwą proszku węgla (20 nm). Mapowanie pierwiastków przeprowadzono na skanowanym obszarze metodą spektroskopii z dyspersją energii (EDS, Oxford Instruments, Concord, MA, USA). Dyspersję nanocząstek i nanorurek haloizytowych w matrycy PLA badano za pomocą sygnału elektronu rozproszonego wstecznie (BSE) i sygnału elektronu wtórnego (SE) o napięciu przyspieszającym 10 kV. Zastosowano różną gamę powiększeń, w celu lepszego zobrazowania analizowanych struktur.

4.2.9. Pomiar lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego

Do wykonania oznaczenia lepkości istotnej metodą wiskozymetryczną przygotowano naważki materiałów polimerowych o masie od 0,2475 g do 0,2525 g, które umieszczono w czystych i suchych kolbach o pojemności 50 ml. Następnie próbki zalano ilością 25 ml rozpuszczalnika-chloroformu. Kolejny etap polegał na termostatowaniu próbek w łaźni ultradźwiękowej, aż do całkowitego rozpuszczenia materiału. Temperatura kąpeli wodnej była utrzymywana w zakresie od 30°C do 40°C. Kolby z roztworem oraz z czystym rozpuszczalnikiem były termostatowane w temperaturze

35°C przez 20-30 min w łaźni wodnej, w której wykonano pomiar. Po upływie tego czasu kolby były uzupełniane rozpuszczalnikiem do poziomu 50 ml. Następnie odsączano nanocząstki.

Warunki oznaczenia były następujące: rozpuszczalnik–chloroform, stężenie roztworu polimeru: 0,5 g/dl, temperatura oznaczenia: 35°C. W praktyce często, aby oszacować ciężar cząsteczkowy polimeru dokonuje się pomiaru granicznej liczby lepkościowej [138].

Względne lepkości biokompozytów PLA/HNT przed i po procesie kompostowania, wykonano w chloroformie i w temperaturze 35±0,5°C, przy użyciu wiskozymetru kapilarnego Ubbelohdego (Instrument Co., Ltd., Chiny). Wartości lepkości istotnej $[\eta]$ można wyprowadzić z następujących równań (4.8) i (4.9) [10, 31, 63, 118, 138]:

$$\eta_r = \frac{t_s}{t_0} \quad (4.8)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (4.9)$$

gdzie: t_s - czas przepływu badanego roztworu [s],

t_0 - przepływu czystego rozpuszczalnika [s],

η_r - graniczna liczba lepkościowa $[\frac{dl}{g}]$,

η_{sp} - lepkość przyrostowa $[\frac{dl}{g}]$.

Wartości lepkości istotnej $[\eta]$ można wyprowadzić z następującego równania (4.10) Salomona-Ciuty [10, 31, 63, 118, 138]:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c\sqrt{\eta_{sp} - \ln\eta_r}} \quad (4.10)$$

gdzie: c - stężenie HNT $[\frac{dl}{g}]$, $c = 2$ m,

m - masa próbki, zgodnie z zasadą, że “lepkość istotna polimeru w danym rozpuszczalniku rośnie wraz z masą molową polimeru”.

Zależność ta, jest podstawą metody wiskozymetrycznej do szacowania masy molowej polimeru z równania Marka – Houwinka (4.11) [31]:

$$[\eta] = K(\bar{M}_v)^a \quad (4.11)$$

gdzie: \bar{M}_v - średnia lepkościowa masa molowa,

K , a - stałe wiskozymetrycznymi, które zmieniają się w zależności, od rodzaju rozpuszczalnika, temperatury i struktury chemicznej polimeru [31].

Wykładnik a przyjmuje wartości od 0,5 do 1,0 w zależności od rodzaju polimeru i stosowanego rozpuszczalnika. Następnie zgodnie z (4.12):

$$M_v = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}} \quad (4.12)$$

Parametry α i K dla roztworu polilaktydu w chloroformie w temperaturze 35°C, wynoszą odpowiednio: $\alpha = 0,65$; $K = 125 \times 10^{-3} \text{ ml/g} = 125 \times 10^{-5} \text{ dl/g}$ [63].

4.3. Technologia wytwarzania oraz przetwarzania (recyklingu) biokompozytów PLA/HNT

4.3.1. Przedmiot badań

Do wytworzenia biokompozytu jako materiał osnowy zastosowano polilaktyd firmy Natureworks pod nazwą handlową Ingeo™ charakteryzujący się: strukturą amorficzną, MFR = 65 g/10 min (210°C; 2,16 kG), wytrzymałością na rozciąganie ok. 63 MPa, wydłużeniem 3% oraz skurczem liniowym w zakresie 0,2-0,4%. Jako materiał wzmocnienia (napełniacz): haloizyt w postaci nanoproszku i morfologii nanorurki firmy Sigma-Aldrich charakteryzujący się następującymi właściwościami: wielkość: D =30-70 nm, L=1-3 μm, współczynnik załamania światła: n20 / D 1,54, wielkością porów: 1,26-1,34 ml/g, powierzchnią nanorurki: 64 m²/g oraz gęstością: 2,53 g/cm³.

4.3.2. Wytwarzanie biokompozytów polilaktydowo/haloizytowych

Proces wytwarzania biokompozytu składał się pierwotnie z procesu modyfikacji fazy wzmocnienia polimerem naturalnym. Modyfikację przeprowadzono w oparciu o działanie pola ultradźwiękowego o częstotliwości 250 kHz w środowisku wody

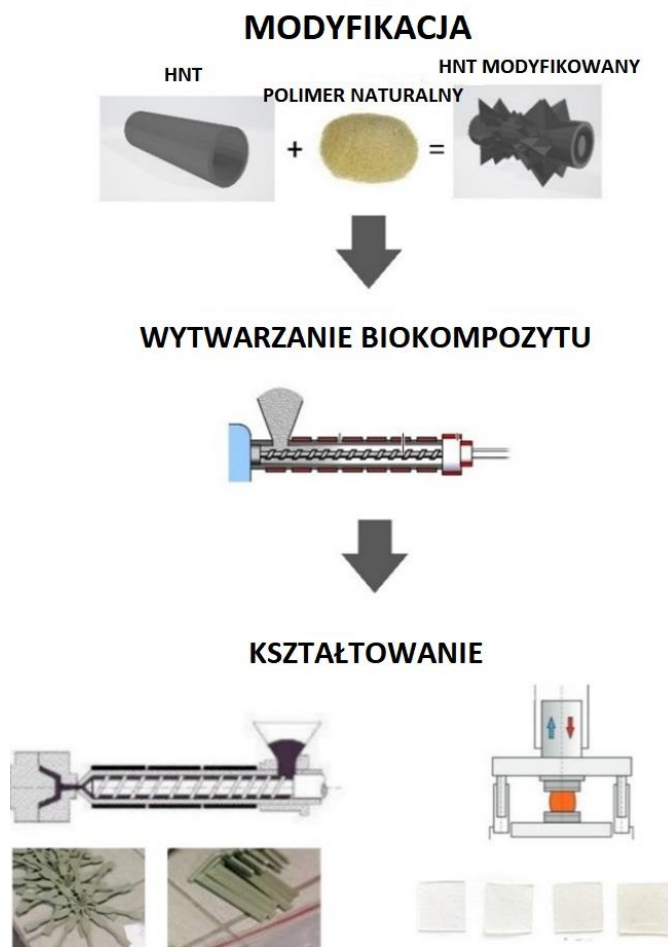
zdemineralizowanej, w stosunku masowym żelatyny do haloizytu 1:2. Proces prowadzono w temperaturze 80°C. Modyfikacja trwała 3 godziny. Po zakończeniu reakcji, poprzez odparowanie usunięto wodę i z suchego produktu wytworzono miałki, sypki proszek, który zmielono w dwóch etapach: wstępnie rozdrobniono w młynie nożowym, następnie rozdrobniono w młynie kulowym. Modyfikowany polimerem naturalnym haloizyt wprowadzono do polilaktydu dozując nanoproszek w procesie wytłaczania, w postaci wstępnie zdyspergowanej w nośniku polimerowym (masterbach), co ułatwiło wytworzenie kompozytu charakteryzującego się dobrą dyspersją napełniacza w osnowie polimerowej. Materiał badawczy wytworzono przy użyciu wytłaczarki typu Laborextruder LSM30 L/D 22.9, Leistritz (Nürnberg, Niemcy). Przed wytłaczaniem granulat suszono w próżni dynamicznej w temperaturze 70°C w czasie 12 godzin. Temperatura wytłaczania wynosiła 200°C, prędkość ślimaka: 50 obr/min, wydajność wytłaczania: 1,5 kg/h. Wytworzono kompozyty o 1; 2,5 i 5% udziału masowego haloizytu w osnowie polilaktydu. Kształtki badawcze wytwarzano w dwojaki sposób (w zależności od wymogów kształtu i wymiaru próbek) przy użyciu prasy i wtryskarki:

- wytłoczony materiał sprasowano przy użyciu prasy hydraulicznej typu Collin C model P200E. Z uzyskanej wypraski (o grubości 0,5 mm) wycinano ręcznie znormalizowane próbki (2 mm x 4 mm x 80 mm), przy pomocy noży;
- wytłoczony materiał kształtowano również na wtryskarce firmy Dr. Boy GmbH & Co o sile zwarcia formy 15 ton (Neustadt-Fernthal, Niemcy). Parametry procesu wtryskiwania: ciśnienie wtrysku wynosiło około 50 MPa, ciśnienie docisku około 41 MPa, a temperatura uplastyczniania 200°C, temperatura formy wynosiła 50°C.

Przykładowy widok otrzymanych próbek biokompozytowych przedstawiono na rysunku 4.4, natomiast schemat procesu wytwarzania kompozytów PLA/HNT na rysunku 4.5.



Rys. 4.4 Przykładowe próbki wykorzystane do badań



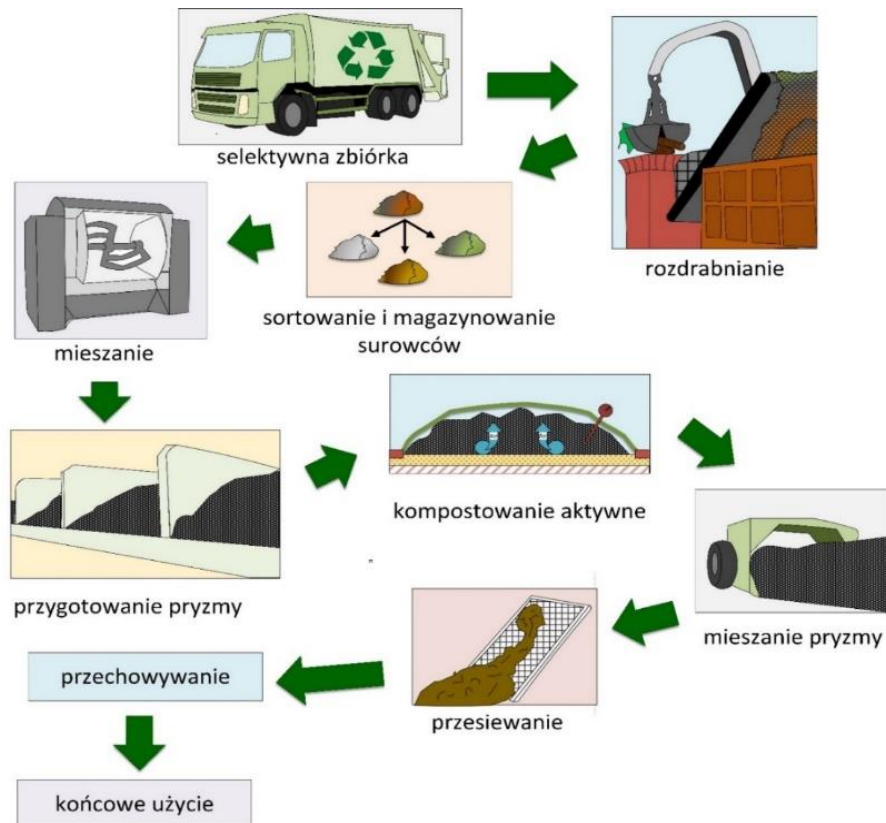
Rys. 4.5 Schemat procesu wytwarzania biokompozytu PLA/HNT z wykorzystaniem polimeru naturalnego żelatyny

4.3.3. Technologie recyklingu biokompozytów PLA/HNT

W celu oceny stopnia degradacji (badania rozkładu materiału w czasie) wytworzonego biokompozytu przeprowadzono proces kompostowania. Badanie rozkładu biokompozytów w czasie prowadzono w warunkach laboratoryjnych symulujących kompostowanie w przyrodzie przemysłowej [102, 116, 140]. Schemat procesu kompostowania przedstawiono na rysunku 4.6. Warunki panujące w przyrodzie powodują interakcje między poszczególnymi bodźcami skutkując degradacją materiału, co umożliwi przeprowadzenie badań degradacji kompozytów tzw. metodą degradacji skróconej.

W pracy zaproponowano dwie technologie recyklingu biokompozytów z wykorzystaniem symulacji, technologią recyklingu, tzw. klasyczną poprzez kompostowanie w przyrodzie przemysłowej (Technologia I) oraz zmodyfikowaną technologią recyklingu, tj. kompostowanie w przyrodzie przemysłowej z autorskim

zastosowaniem cukrów złożonych w celu potwierdzenia teorii cukrowo-białkowej kondensacji (Technologia II z zastosowaniem cukrów złożonych).

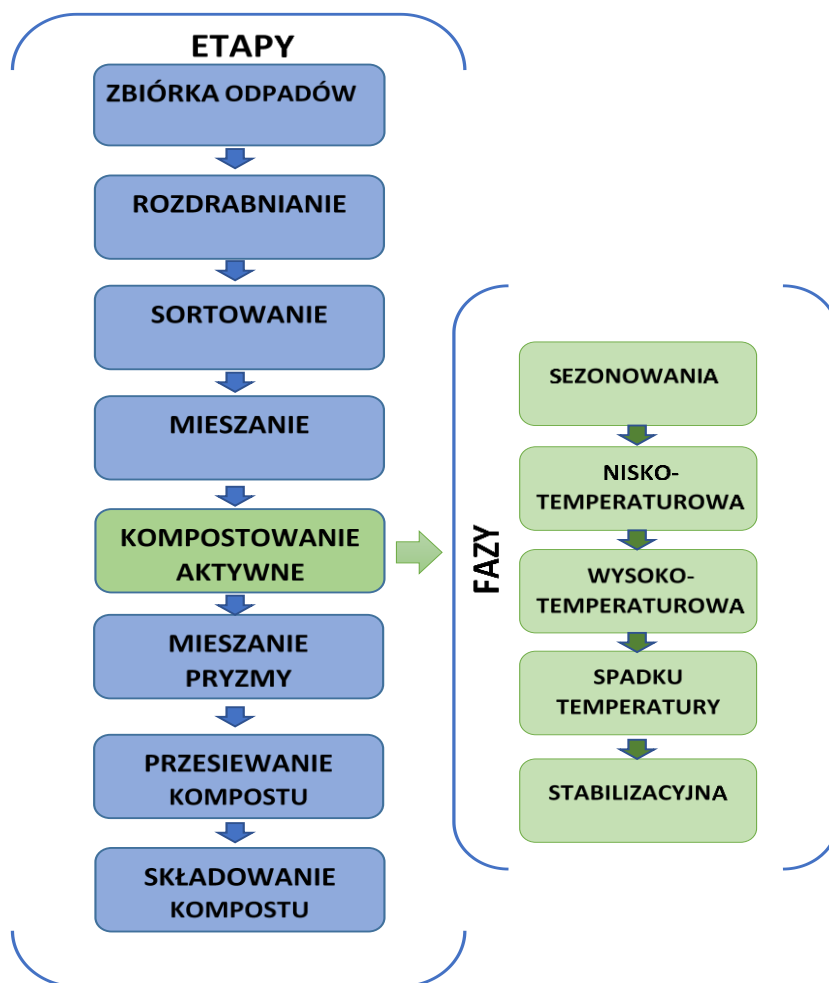


Rys. 4.6 Ogólny schemat procesu kompostowania

1. Technologia recyklingu I - kompostowanie w pryzmie

Proces kompostowania przeprowadzono w podłożu składającym się z 30% liści, 20% zrębków drzewnych, 30% trawy, 10% ziemi oraz 10% kompostu. Po wymieszaniu składników podłoże kompostowe poddano sezonowaniu. Celem sezonowania było ustalenie wilgotności składników zmodyfikowanego kompostu. Następnie próbki umieszczono w inkubatorze laboratoryjnym, w szklanych naczyniach w taki sposób, aby pryzma przykrywała je na minimum 5 cm. W trakcie procesu kompostowania zaobserwowano wahania temperatury pryzmy, dochodzące do temperatury 72°C, głównie w pierwszym miesiącu prowadzenia procesu. Proces kompostowania realizowano w średniej temperaturze 52°C, wilgotności względnej 55% i przy pH około 6,7 w czasie 1, 2 i 3 miesięcy (przyjęto, że na jeden miesiąc przypada 30 dni). Schemat kompostowania biokompozytów, zaprezentowano na rysunku 4.7. Nazwano i opisano określone etapy procesu oraz wyodrębniono i zdefiniowano poszczególne fazy. Systematyka ta ma autorski charakter, bowiem nie spotkano w literaturze jednoznacznego, kompleksowego określenia tego procesu. Proces kompostowania składa się z następujących etapów:

- ZBIÓRKA ODPADÓW - w rozumieniu pozyskania i zabezpieczenia organicznych źródeł przetwórczych;
- ROZDRABNIANIE - rozumiane jako wstępne odseparowanie od siebie elementów źródeł organicznych, np. oderwanie liści z gałęzi, oddzielenie kory od miazgi właściwej, bieli, twardzieli drewna;
- SORTOWANIE - rozumiane jako pogrupowanie odpadów, np. na liście, trawy, mchy, porosty, ziemia, ziemia przetworzona, zrębki;
- MIESZANIE - w rozumieniu rozrabiania i połączenia (miksowania) najczęściej z wykorzystaniem urządzeń mechanicznych części składowych mieszanki kompozytowej w określonym udziale procentowym poszczególnych komponentów. Czynności wykonywane, a niezbędne przy tym etapie to: napowietrzanie, kontrola wilgotności, dodatek przyspieszaczy;
- KOMPOSTOWANIE w przyzmy AKTYWNE, gdzie wyodrębniamy:
 - Faza 1 tzw. **faza sezonowania**, której celem jest ustabilizowanie wilgotności zmiksowanych składników kompostu,
 - Faza 2 tzw. **faza niskotemperaturowa**, gdzie występuje zjawisko hydrolizy i utleniania,
 - Faza 3 tzw. **faza wysokotemperaturowa**, gdzie następuje rozkład białek i złożonych węglowodanów,
 - Faza 4 tzw. **faza spadku temperatury**, gdzie następuje rozkład opornych substancji i zmniejszenie objętości przyzmy,
 - Faza 5 tzw. **faza stabilizacyjna**, gdzie tworzy się jednorodny humus glebowy.
- MIESZANIE PRYZMY - rozumiane jako rozdzielanie i formowanie poszczególnych warstw humusu glebowego na przyzmy, skiby kompostowe;
- PRZESIEWANIE KOMPOSTU - rozumiane jako separacja i segregacja wielkości frakcji kompostowych przy użyciu sit o różnych wymiarach oczek;
- SKŁADOWANIE KOMPOSTU - rozumiane jako przekazanie kompostu do użytkowania.



Rys. 4.7 Schemat kompostowania biokompozytów – Technologia I

Widok przygotowanego kompostu i próbek biokompozytowych przed procesem kompostowania przedstawiono na rysunkach 4.8-4.9.

a)



b)



Rys. 4.8 Widok: a) przygotowanego kompostu, b) próbki biokompozytów w kompoście



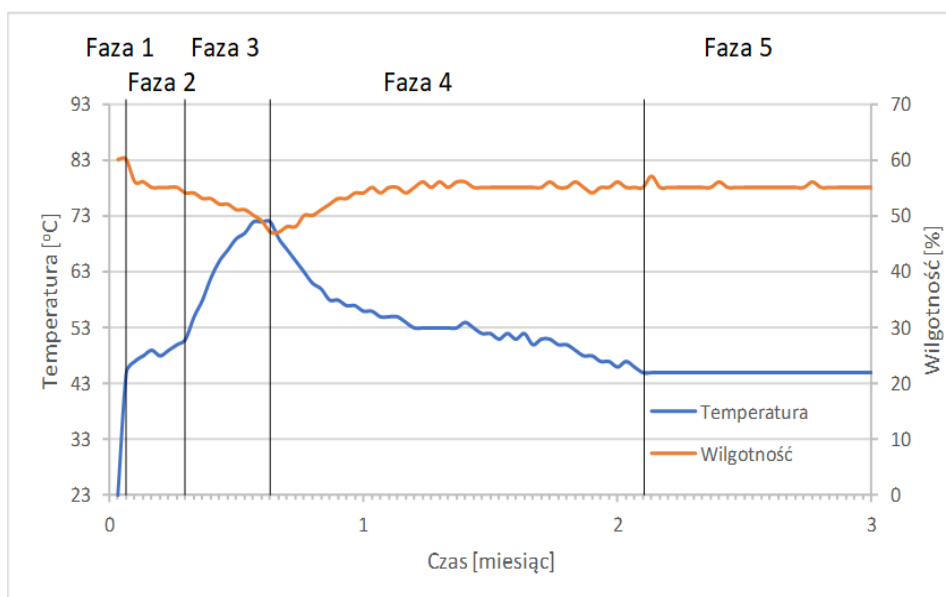
Rys. 4.9 Widok próbek w kompoście w inkubatorze laboratoryjnym - kompostowanie w przyzmię

Warunki procesu kompostowania przedstawiono na rysunkach 4.10-4.11.

TECHNOLOGIA I					
PARAMETRY	FAZA 1	FAZA 2	FAZA 3	FAZA 4	FAZA 5
Temperatura [°C]	34 °C	48 °C	65 °C	54 °C	45 °C
Wilgotność [%]	60 %	55 %	51 %	54 %	55 %
pH [-]	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7

Rys. 4.10 Parametry procesu kompostowania – Technologia I

PROCES KOMPOSTOWANIA AKTYWNEGO – TECHNOLOGIA I



Rys. 4.11 Krzywe zmiany temperatury i wilgotności podczas procesu kompostowania – Technologia I

2. Technologia recyklingu II - kompostowanie w przyźmie z zastosowaniem cukrów złożonych

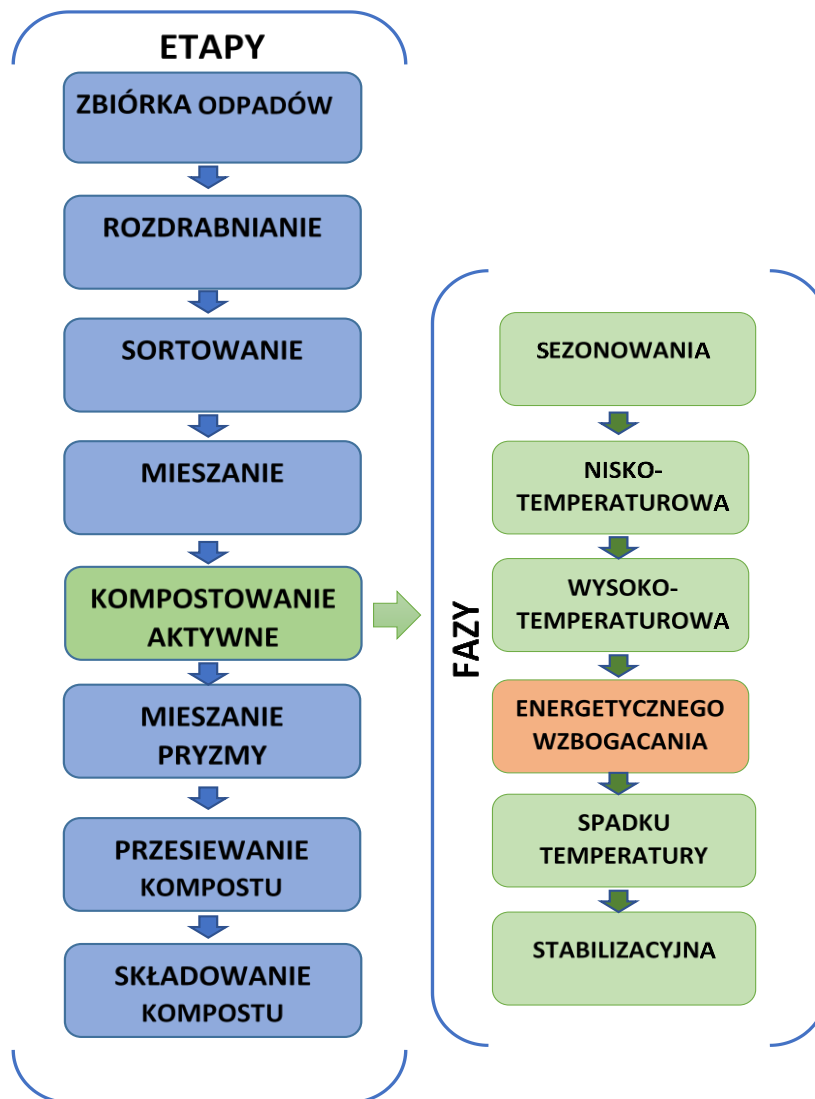
Proces kompostowania przeprowadzono (tak jak miało to miejsce w Technologii recyklingu I) w podłożu składającym się z 30% liści, 20% zrębków drzewnych oraz 30% trawy, 10% ziemi oraz 10% kompostu do tak przygotowanego podłoża w fazie energetycznego wzbogacania dodawano melasę buraczaną, firmy CANISIUS w udziale 10% do wody, którą podlewano próbki. Widok wykorzystanego produktu przedstawiono na rysunku 4.12.



Rys. 4.12 Cukier złożony (melasa buraczana) wykorzystywany w celu modyfikacji kompostu - przygotowana przed procesem aplikacyjnym

Dodatek melasy buraczanej podyktowany był teorią rozkładu masy przez cukry [120], która zakłada, że cukry i aminokwasy, powstałe jako produkty metabolizmu mikroorganizmów glebowych, przechodzą nieenzymatyczną polimeryzację do form azotowych polimerów tworząc N–glukozaaminę. Natomiast związek ten jest silnie reaktywny i w obecności związków azotowych (znajdujących się w cukrach np. melasie buraczanej) szybko polimeryzuje w złożone formy azotowe. Dlatego autorka pracy dowiedzie, że cukry złożone można zastosować do biodegradacji (recyklingu) biokompozytów PLA/HNT.

Schemat kompostowania biokompozytów zgodnie z autorską Technologią II-kompostowanie w przyzmi biokompozytów polilaktyd/haloizyt z dodatkiem cukrów złożonych, zaprezentowano na rysunku 4.13.



Rys. 4.13 Schemat autorskiej technologii recyklingu (kompostowania z dodatkiem cukrów złożonych) – Technologia II

Zdefiniowanie etapów kompostowania przedstawiono poniżej:

- ZBIÓRKA ODPADÓW - w rozumieniu pozyskania, zabezpieczenia organicznych źródeł przetwórczych;
- ROZDRABNIANIE - rozumiane jako wstępne odseparowanie od siebie elementów źródeł organicznych np. oderwanie liści z gałęzi, oddzielenie kory od miazgi właściwej, bieli, twardzieli drewna;
- SORTOWANIE - rozumiane jako pogrupowanie odpadów np. na liście, trawy, mchy, porosty, ziemia, ziemia przetworzona, zrębki;
- MIESZANIE - w rozumieniu rozrabiania i połączenia (miksowania) najczęściej z wykorzystaniem urządzeń mechanicznych części składowych mieszanki kompozytowej w określonym udziale procentowym poszczególnych komponentów. Czynności wykonywane a niezbędne przy tym etapie to: napowietrzanie, kontrola wilgotności, dodatek przyspieszaczy;
- KOMPOSTOWANIE w przyzmy AKTYWNE, gdzie wyodrębniamy:
 - Faza 1 tzw. **faza sezonowania**, której celem jest ustabilizowanie wilgotności zmiksowanych składników kompostu,
 - Faza 2 tzw. **faza niskotemperaturowa**, gdzie występuje zjawisko hydrolizy i utleniania,
 - Faza 3 tzw. **faza wysokotemperaturowa**, gdzie następuje rozkład białek i złożonych węglowodanów,
 - Faza EW_k tzw. **faza energetycznego wzbogacania**, gdzie wprowadzono melasę buraczaną,
 - Faza 4 tzw. **faza spadku temperatury**, gdzie następuje rozkład opornych substancji i zmniejszenie objętości przyzmy,
 - Faza 5 tzw. **faza stabilizacyjna**, gdzie tworzy się jednorodny humus glebowy.
- MIESZANIE PRYZMY - rozumiane jako rozdzielanie i formowanie poszczególnych warstw humusu glebowego na przyzmy, skiby kompostowe;
- PRZESIEWANIE KOMPOSTU - rozumiane jako separacja i segregacja wielkości frakcji kompostowych przy użyciu sit gradacyjnych;
- SKŁADOWANIE KOMPOSTU - rozumiane jako przekazanie kompostu do użytkowania, sprzedaż, dystrybucja produktu.

W etapie kompostowania aktywnego (Rys. 4.13) wprowadzono autorskie rozwiązanie polegające na wyodrębnieniu, tzw. fazy energetycznego wzbogacenia, która polegała na dodaniu do kompostu melasy buraczanej. Zawartość podstawowych składników w melasie buraczanej była następująca: woda - 20%, sucha substancja - 80%, w tym: sacharoza - 50% i inne związki-30%, w tym: cukry redukujące - 0,3%, rafinoza - 0,5%, popiół węglanowy - 8,6%, kwasy bezazotowe - 4,5%, aminokwasy - 5,5%, związki azotowe (ogółem) - 1,7%. Melasę buraczaną o temperaturze 230°C zmieszano z kompostem w mechanicznym mieszalniku laboratoryjnym. W trakcie etapu zdefiniowanego jako kompostowanie aktywne zaobserwowano znaczne wahania temperatury przyzmy. W fazie energetycznego wzbogacenia, temperatura dochodziła nawet do 87°C. Spowodowane było to dodatkem cukrów złożonych i w konsekwencji powstaniem reakcji egzotermicznej między składnikami kompostu. W wyniku reakcji egzotermicznej nastąpiła również degradacja termiczna osnowy polimerowej PLA biokompozytu. Proces kompostowania prowadzono w średniej temperaturze 52°C, wilgotności względnej 55% i przy pH ok 6,8 w czasie 1, 2 i 3 miesięcy (przyjęto, że na jeden miesiąc przypada 30 dni).

Widok próbek biokompozytowych przed i w kolejnych miesiącach kompostowania przedstawiono na rysunkach 4.15-4.16.



Rys. 4.14 Widok przygotowanego kompostu wraz z dodatkiem cukrów złożonych (melasa buraczana) i próbek w kompoście



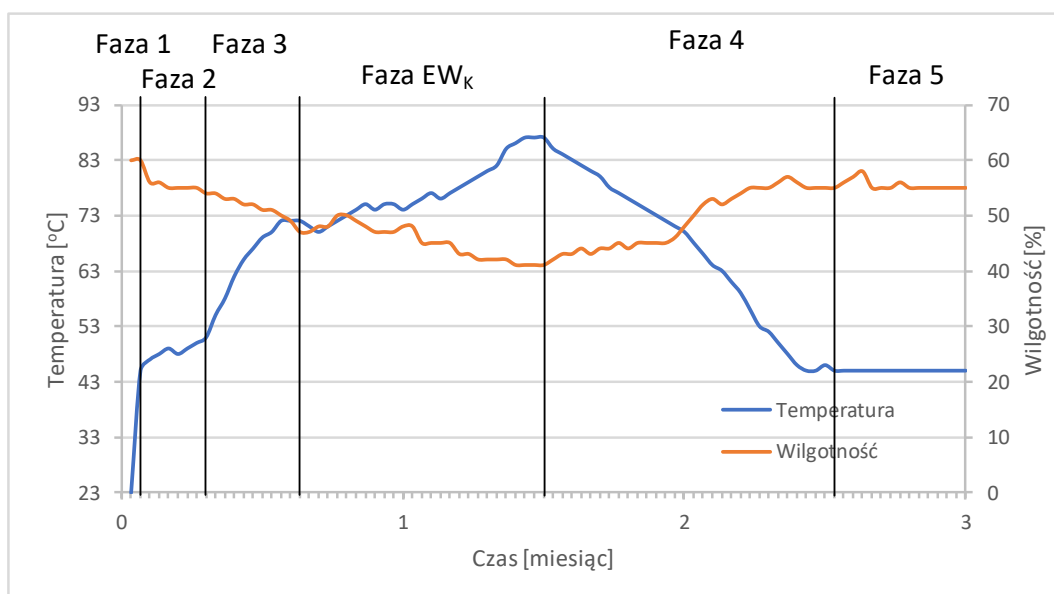
Rys. 4.15 Widok próbek w kompoście, w inkubatorze laboratoryjnym- kompostowanie w przyźnie wraz z dodatkiem cukrów prostych (melasa buraczana)

Warunki procesu kompostowania przedstawiono na rysunkach 4.16-4.17.

TECHNOLOGIA II

PARAMETRY	FAZA 1	FAZA 2	FAZA 3	FAZA EW _k	FAZA 4	FAZA 5
Temperatura [°C]	34 °C	49 °C	64 °C	80 °C	66 °C	45 °C
Wilgotność [%]	60 %	54 %	49 %	43 %	49 %	55 %
pH [-]	6,7	6,7	6,7	6,5	6,7	6,7

Rys. 4.16 Parametry procesu kompostowania – Technologia II



Rys. 4.17 Krzywe zmiany temperatury i wilgotności w trakcie procesu kompostowania – Technologia II

4.4. Materiał badawczy

W pracy badano trzy grupy materiałów. Do pierwszej grupy należą biokompozyty wytworzone w procesie wytlaczania oraz sama osnowa PLA (Tab. 4.1). Do drugiej grupy biokompozyty oraz osnowa PLA poddane procesowi recyklingu przez kompostowanie w przyzmiemie przemysłowej (

Tab. 4.2). Do trzeciej grupy biokompozyty poddane zmodyfikowanemu recyklingowi przez kompostowanie w przyzmiemie przemysłowej z zastosowaniem cukrów złożonych (

Tab. 4.3). Oznaczenia materiałów badanych w pracy przedstawiono w tabelach 4.1-4.3.

Tab. 4.1 Biokompozyty PLA/HNT wytwarzane w procesie wytlaczania

Symbol/oznaczenie	Osnowa	Zbrojenie
PLA	polilaktyd frakcja (masowo): 100%	frakcja (masowo): 0%
PLA+1%HNT	polilaktyd frakcja (masowo): 99%	zmodyfikowane nanorurki haloizytowe frakcja (masowo): 1%
PLA+2,5%HNT	polilaktyd frakcja (masowo): 97,5%	zmodyfikowane nanorurki haloizytowe frakcja (masowo): 2,5%
PLA+5%HNT	polilaktyd frakcja (masowo): 95%	zmodyfikowane nanorurki haloizytowe frakcja (masowo): 5%

Tab. 4.2 Biokompozyty PLA/HNT oraz osnowa PLA poddane procesowi recyklingu przez kompostowanie w przyzmiemie przemysłowej

Symbol/oznaczenie	Osnowa	Zbrojenie
PLA-I	polilaktyd frakcja (masowo): 100%	frakcja (masowo): 0%
PLA+1%HNT-I	polilaktyd frakcja (masowo): 99%	zmodyfikowane nanorurki haloizytowe frakcja (masowo): 1%
PLA+2,5%HNT-I	polilaktyd frakcja (masowo): 97,5%	zmodyfikowane nanorurki haloizytowe frakcja (masowo): 2,5%
PLA+5%HNT-I	polilaktyd frakcja (masowo): 95%	zmodyfikowane nanorurki haloizytowe frakcja (masowo): 5%

Tab. 4.3 Biokompozyty PLA/HNT oraz osnowa PLA poddane zmodyfikowanemu recyklingowi przez kompostowanie w przyzmiemie przemysłowej z zastosowaniem cukrów złożonych

Symbol/oznaczenie	Osnowa	Zbrojenie
PLA-II	polilaktyd frakcja (masowo): 100%	frakcja (masowo): 0%
PLA+1%HNT-II	polilaktyd frakcja (masowo): 99%	zmodyfikowane nanorurki haloizytowe frakcja (masowo): 1%
PLA+2,5%HNT-II	polilaktyd frakcja (masowo): 97,5%	zmodyfikowane nanorurki haloizytowe frakcja (masowo): 2,5%
PLA+5%HNT-II	polilaktyd frakcja (masowo): 95%	zmodyfikowane nanorurki haloizytowe frakcja (masowo): 5%

5. Właściwości mechaniczne i fizykochemiczne wytwarzanych biokompozytów

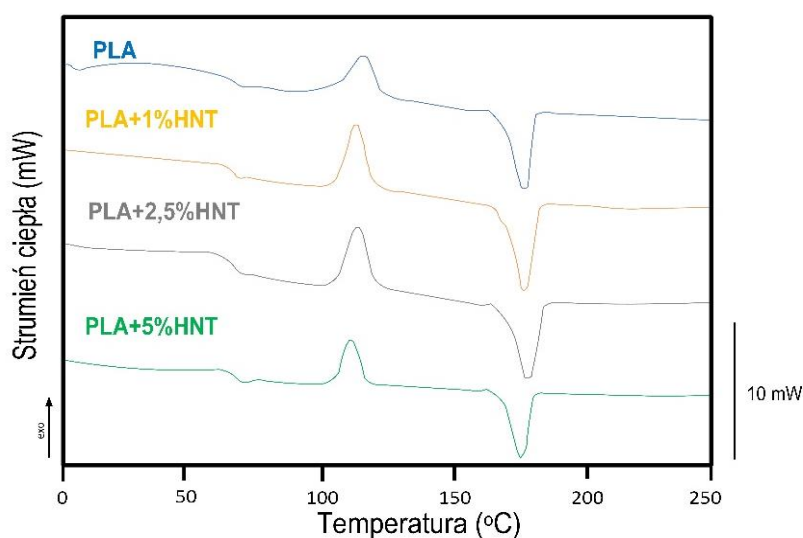
Wytworzenie oraz recykling w wyniku kompostowania kompozytów na bazie polimerów biodegradowalnych z udziałem nanocząstek potwierdza tezę pracy. Otrzymane biomateriały scharakteryzowano oznaczając ich podstawowe właściwości fizykochemiczne i mechaniczne.

5.1. Analiza właściwości mechanicznych i fizykochemicznych biokompozytów

W niniejszym podrozdziale określano właściwości mechaniczne i fizykochemiczne wytwarzanych biokompozytów oraz badano mechanizmy wzmocnienia materiałów biokompozytowych o różnym udziale wzmocnienia przez porównanie ich właściwości.

5.1.1. Analiza właściwości termicznych biokompozytów PLA/HNT

Na podstawie badań różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) uzyskano charakterystyczne termogramy (Rys. 5.1), z których odczytano temperatury przemian fazowych (T_g , T_m , T_{cc}) oraz odpowiadające im entalpie topnienia i krystalizacji. Wyniki tych badań zestawiono w tabeli 5.1. W tabeli 5.1 zamieszczono również wyniki pomiaru stopnia krystaliczności biokompozytów i niemodyfikowanego PLA.



Rys. 5.1 Termogram DSC badanych materiałów: PLA oraz biokompozytów PLA/HNT o różnym udziale HNT

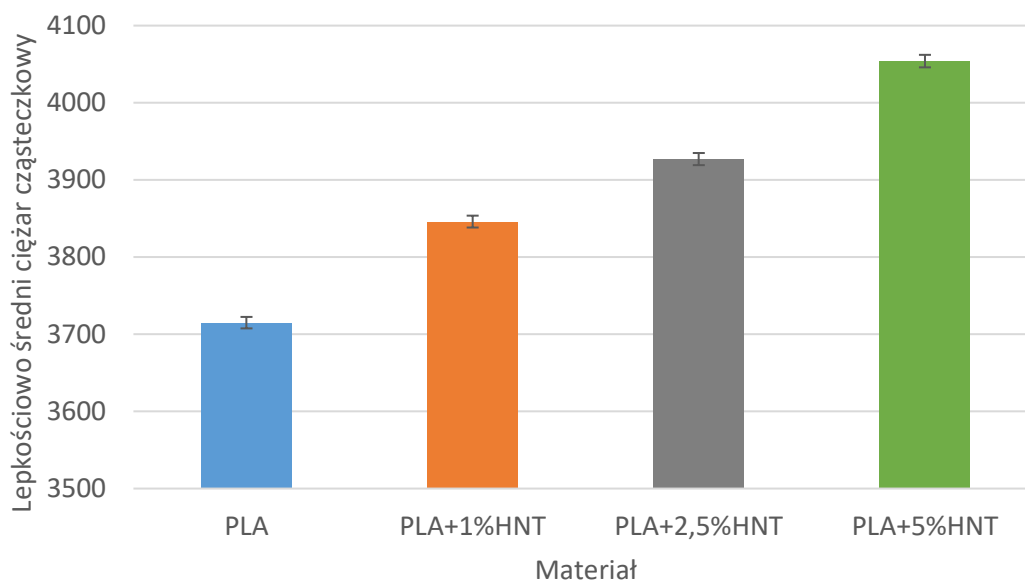
Tab. 5.1 Wyniki badań skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) PLA i biokompozytów PLA/HNT o różnym udziale HNT

Próbka	T_g [°C]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/m]	T_m [°C]	ΔH_m [J/m]	X_c [%]
PLA	66,2	116,4	27,7	185,6	33,1	35
PLA+1%HNT	68,1	110,4	26,9	185,4	31,5	36
PLA+2,5%HN	69,0	108,5	24,6	184,2	29,9	34
PLA+5%HNT	67,8	107,0	24,3	182,6	27,9	34

W tabeli 5.1 przedstawiono wyniki badań DSC na podstawie, których oceniono wpływ udziału HNT na właściwości termiczne wytworzonych kompozytów. Można zaobserwować nieznaczny wpływ dodatku HNT na temperaturę zeszklenia (T_g) badanych kompozytów w porównaniu z niemodyfikowanym PLA, wynoszących odpowiednio 66°C dla PLA i 69°C dla kompozytu PLA z zawartością 2,5% HNT, co może wskazywać na poprawę oddziaływania PLA/HNT poprzez modyfikację PLA żelatyną. Można zaobserwować również niewielki spadek temperatury krystalizacji nazimno (T_{cc}), co jest zgodne z literaturą [79, 98]. Jest to bezpośrednio związane z efektem nukleacji (zarodkowania) PLA na skutek oddziaływania HNT. Dodatek HNT nieznacznie wpływa na temperaturę topnienia (T_m), która w przypadku kompozytów PLA i HNT jest niższa o 3°C w porównaniu do niemodyfikowanego PLA. Na podstawie uzyskanych wartości entalpii topnienia i zimnej krystalizacji (odpowiednio ΔH_m i ΔH_{cc}) obliczono stopień krystaliczności (X_c), co przedstawiono w tabeli 5.1. Jak zaobserwowali Murariu i in. [81] dodatek haloizytu powoduje nieco niższe wartości stopnia krystaliczności. Wartość χ_c oznacza stopień krystaliczność, jaki PLA może osiągnąć w tych biokompozytach (dotyczy to tylko entalpii topnienia). Jak widać, z badań DSC stopień krystaliczności badanych biokompozytów obniżył się wraz ze wzrostem zawartości HNT. Może to być związane z tworzeniem się mniej doskonałych struktur krystalicznych z powodu obecności HNT. Jak opisali Chen i in. [16] z podobnym stopniem krystaliczności dla niemodyfikowanego PLA wynoszącym około 37% i niższymi wartościami 33-34% dla zawartości HNT na poziomie 10-15%. Odnotowali oni również wyraźny spadek procesu zimnej krystalizacji, co zaobserwowano również w niniejszej pracy.

5.1.2. Analiza lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego

Na rysunku 5.2 przedstawiono wyniki badań lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego wytworzonych biokompozytów w zależności od udziału procentowego HNT oraz niemodyfikowanego PLA.

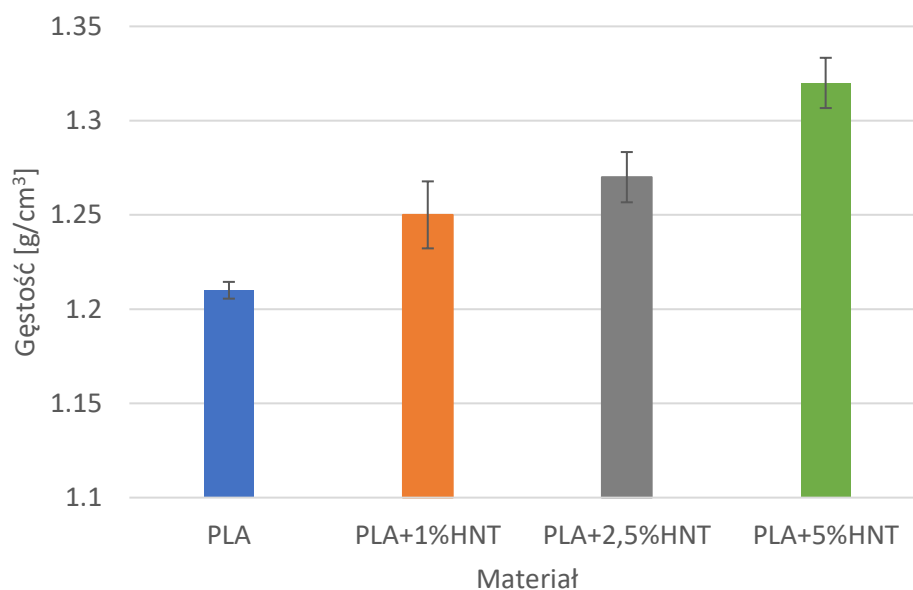


Rys. 5.2 Zależność lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego od procentowego udziału HNT w biokompozycie

Rysunek 5.2 pokazuje wzrost lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego biokompozytów PLA/HNT wraz ze wzrostem zawartości nanorurek HNT. Zaobserwowano, że dodanie 1% udziału masowego HNT do osnowy PLA zwiększa lepkościowo średni ciężar cząsteczkowy o 3,5%, a dodanie 5% udziału masowego HNT o około 9% w porównaniu do niemodyfikowanego PLA. Ponadto HNT ma wpływ zarodkowy, powodując wzrost średniego ciężaru cząsteczkowego i tworzenie długich łańcuchowych makrocząsteczek, co potwierdzają prace [99, 100, 107].

5.1.3. Analiza gęstości biokompozytów

Jedną z podstawowych cech charakteryzujących otrzymany materiał jest gęstość właściwa. Zależność gęstości od procentowego udziału fazy wzmocnienia przedstawiono na rysunku 5.3.



Rys. 5.3 Zależność gęstości PLA od procentowego udziału HNT w biokompozycie

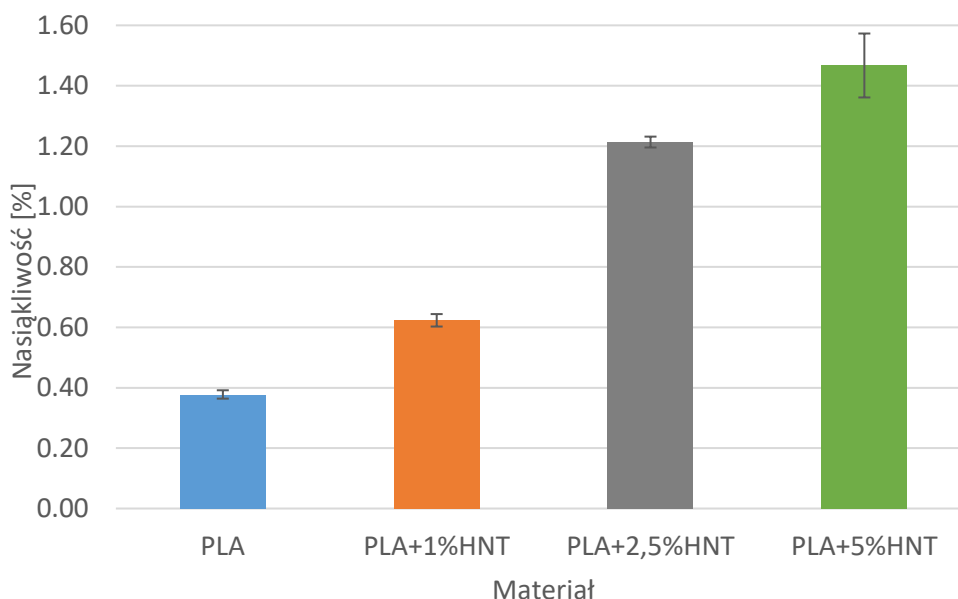
Z rysunku 5.3 wynika, że dla wytworzonych biokompozytów im większy udział fazy wzmocnienia, tym wyższa gęstość badanych materiałów. Dodanie 1% nanonapełniacza HNT do osnowy PLA powoduje wzrost gęstości o 4%, a 5% HNT o około 8%. Wzrost ten wynika z wyższej gęstości wprowadzonego napełniacza, jakim jest nanonapełniacz haloizytowy (gęstość około $2,0 \text{ g/cm}^3$), w porównaniu do materiału osnowy z polilaktydu.

5.1.4. Analiza nasiąkliwości biokompozytów

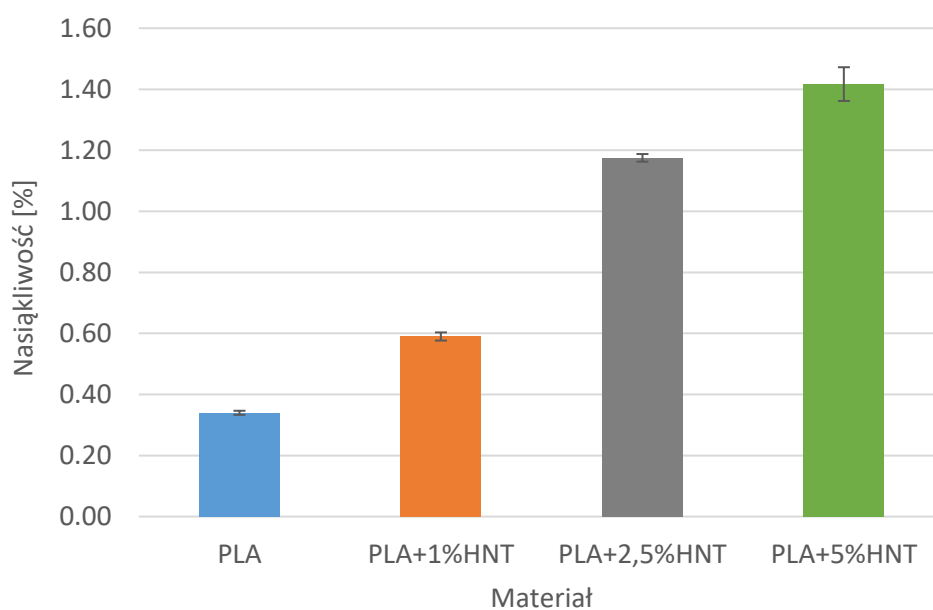
Na rysunkach 5.4-5.6 przedstawiono wyniki oznaczenia chłonności wody dla wytworzonych biokompozytów i niemodyfikowanego PLA. Badane biokompozyty wykazują najwyższą nasiąkliwość w wodzie destylowanej, a najniższą w wodzie słonej. Dla niemodyfikowanego PLA spadek wyniósł około 18%, dla kompozytu o zawartości 5% HNT około 10%. Zmiana ta wynika najprawdopodobniej z hamowania absorpcji wody przez wydzielenia NaCl.

Z uzyskanych wyników można wnioskować, że wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza HNT umacniającego osnowę PLA rośnie chłonność wody, co zaobserwowali również Russo i in. [105]. Dodatek 1% HNT powoduje zwiększenie chłonności wody o 60%, a dodatek 2,5% HNT wzmocnienia zwiększa chłonność wody aż o 3 razy w porównaniu z czystym materiałem osnowy dla wody destylowanej. Tendencję tę potwierdzają również wyniki współczynnika dyfuzji wody (Rys. 5.7), co jest spowodowane przepływem kapilarnym do warstwy granicznej nanorurka/osnowa

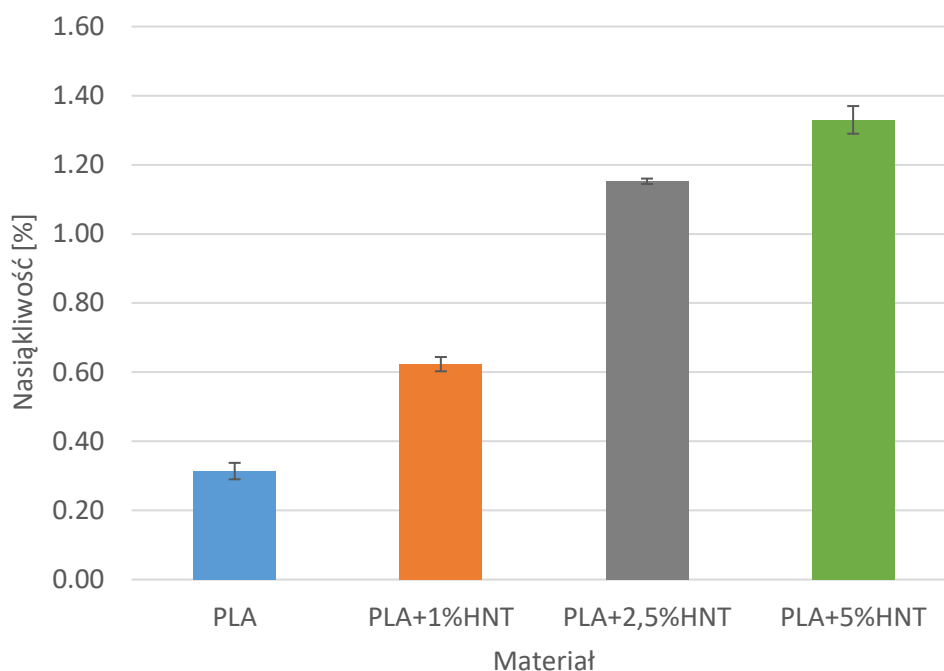
oraz prawdopodobnie zwiększeniem mikroporowatości materiału w obecności nanorurek. Wpływ na to, ma również hydrofilowy charakter nanorurek, które charakteryzują się dużą powierzchnią rozwiniętą oraz dużym udziałem grup hydroksylowych, oraz które przyczyniają się do zwiększenia szybkości wchłaniania wody. Stwierdzono, że niezależnie od środowiska, w którym wykonano badania - woda słodka, słona czy destylowana to wraz ze wzrostem zawartości nanorurek wzrasta nasiąkliwość badanych materiałów.



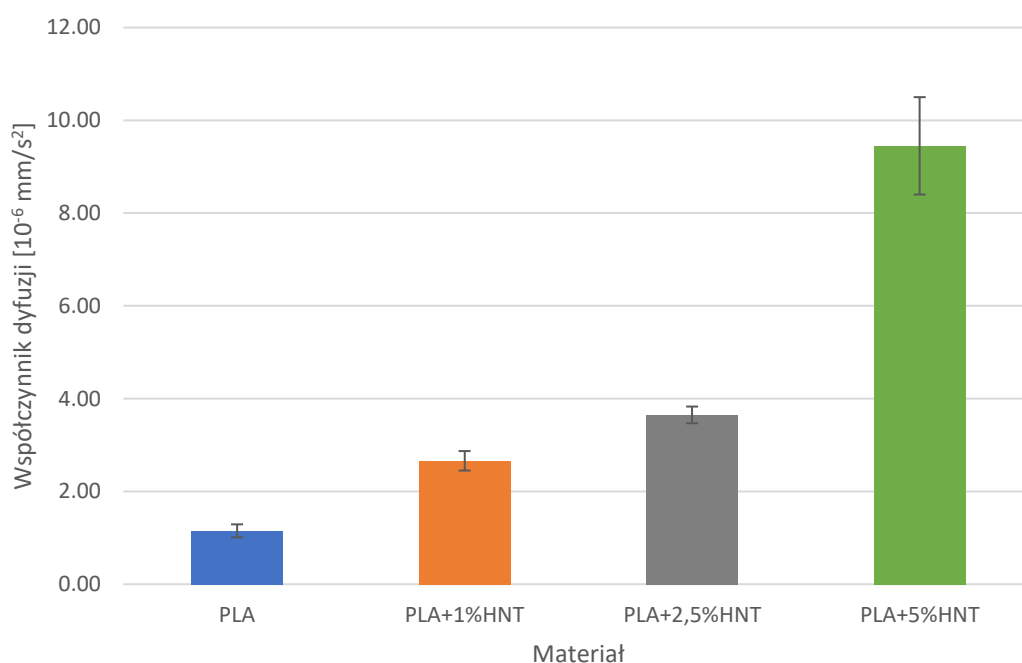
Rys. 5.4 Chłonność wody destylowanej PLA i biokompozytów z różną zawartością HNT



Rys. 5.5 Chłonność wody słodkiej PLA i biokompozytów z różną zawartością HNT



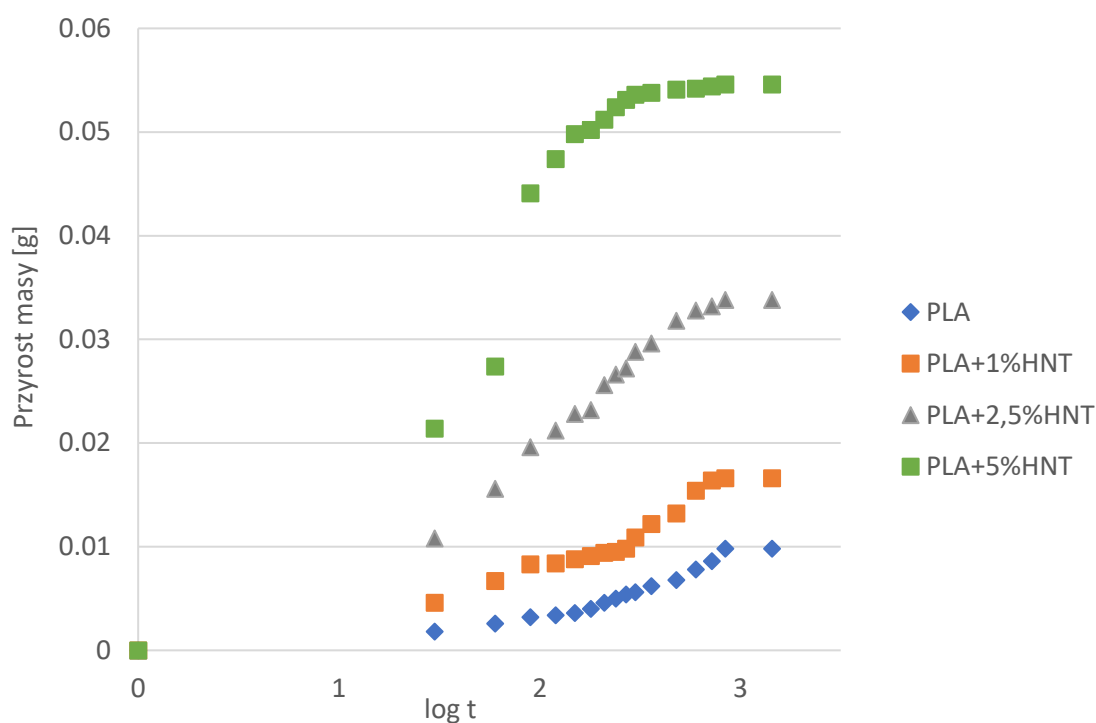
Rys. 5.6 Chłonność wody słonej PLA i biokompozytów z różną zawartością HNT



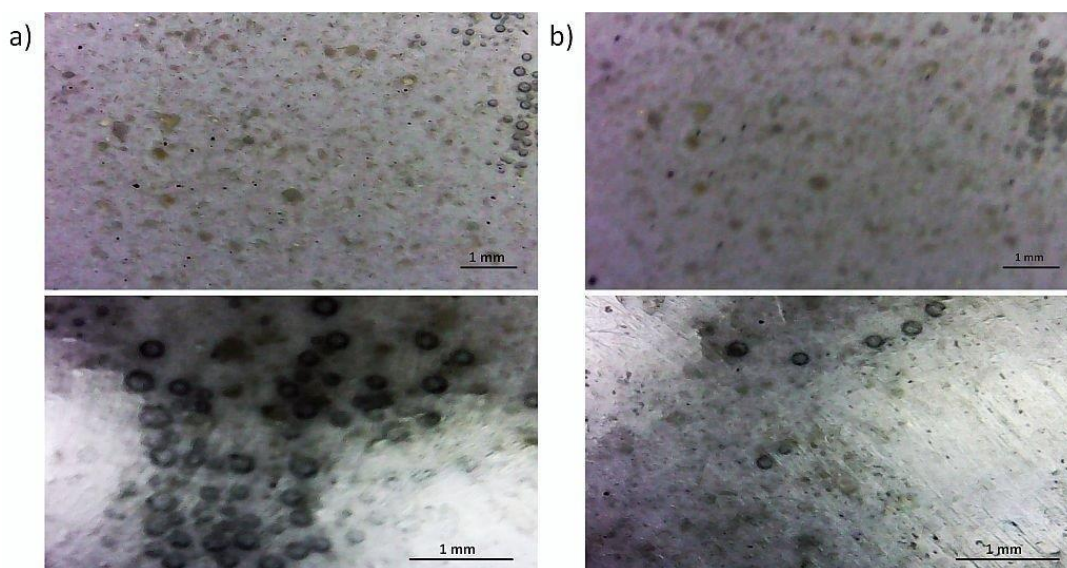
Rys. 5.7 Współczynnik dyfuzji wody PLA i jego biokompozytów z różną zawartością HNT

Obserwując zmianę przyrostu masy związanej z nasiąkliwością wody w czasie przez PLA i biokompozyty, można zauważyć, że dla wszystkich badanych materiałów największe zmiany (Rys. 5.8) następują w pierwszym etapie procesu, a następnie w etapie nasycenia. Wskazuje to, że zachowanie wchłaniania wody przez biokompozyty PLA jest zgodne z II prawem Ficka określającym przewidywania wpływu dyfuzji na zmianę

stężenia lokalnego w czasie [41, 98]. Zatem absorpcja wody jest związana z jej szybkością dyfuzji do kompozytów. Spowodowane jest to łatwiejszą drogą dyfuzji cząsteczek wody w pierwszym etapie pomiaru. Wnikające do środka materiału cząsteczki wody, mogą wywoływać zmiany o charakterze fizycznym – odwracalne lub chemicznym – nieodwracalne. Prawdopodobnie w początkowej fazie, przy przerywanej ekspozycji w środowisku wilgotnym lub samej cieczy dochodzi jedynie do zmian fizycznych objawiających się pęcznieniem osnowy polimerowej na skutek zwiększenia przestrzeni międzycząsteczkowych przez cząsteczki wody. Nie następuje jednak zerwanie wiązań chemicznych pomiędzy nanocząstką, a osnową. Dlatego na podstawie obserwacji powierzchni próbek przed i po próbie chłonności wody nie zaobserwowano istotnych zmian w kolorze i morfologii powierzchni próbek (Rys. 5.9).

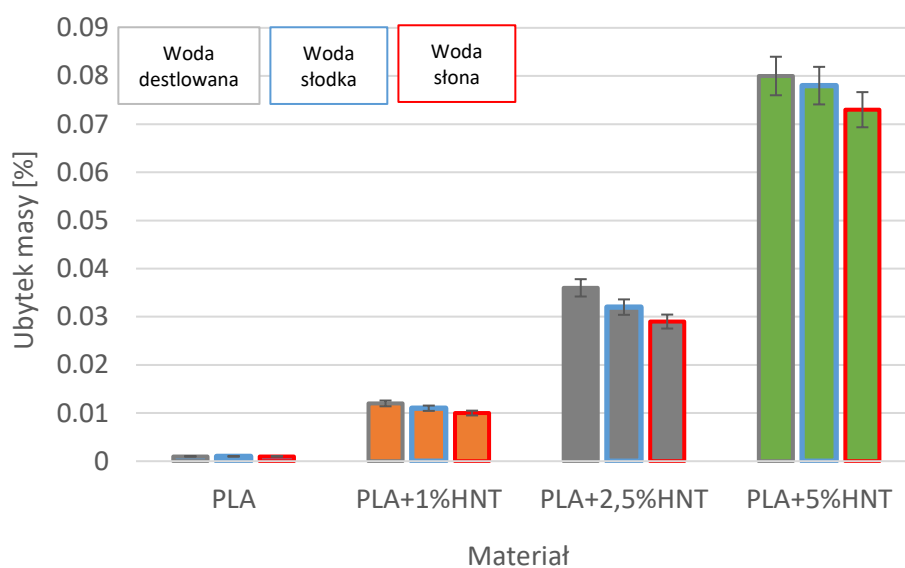


Rys. 5.8 Porównanie przyrostu masy w czasie dla oznaczania nasiąkliwości w wodzie destylowanej PLA i jego biokompozytów z różną zawartością HNT



Rys. 5.9 Zdjęcie mikroskopowe powierzchni przykładowej biokompozytu PLA+2,5% HNT przed (a) i po (b) badaniu chłonności wody

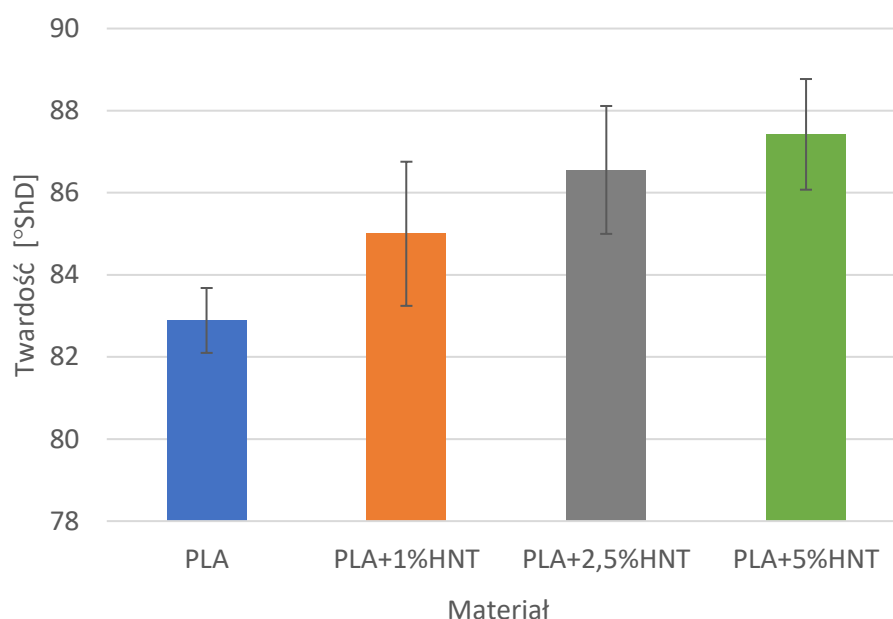
W celu ustalenia zakresu ługowania nanorurek HNT z biokompozytów PLA/HNT podczas oceny nasiąkliwości wody próbki ponownie wysuszono i określono ubytek masy biokompozytów (Rys. 5.10). We wszystkich przypadkach zaobserwowano niewielką utratę masy biokompozytów PLA (max. 0,08%). Utrata masy jest najprawdopodobniej spowodowana wymywaniem cząstek HNT znajdujących się na powierzchni próbki, czego jednak badania makroskopowe nie potwierdziły.



Rys. 5.10 Porównanie ubytku masy PLA i jego biokompozytów z różną zawartością HNT w próbie nasiąkliwości

5.1.5. Analiza twardości biokompozytów

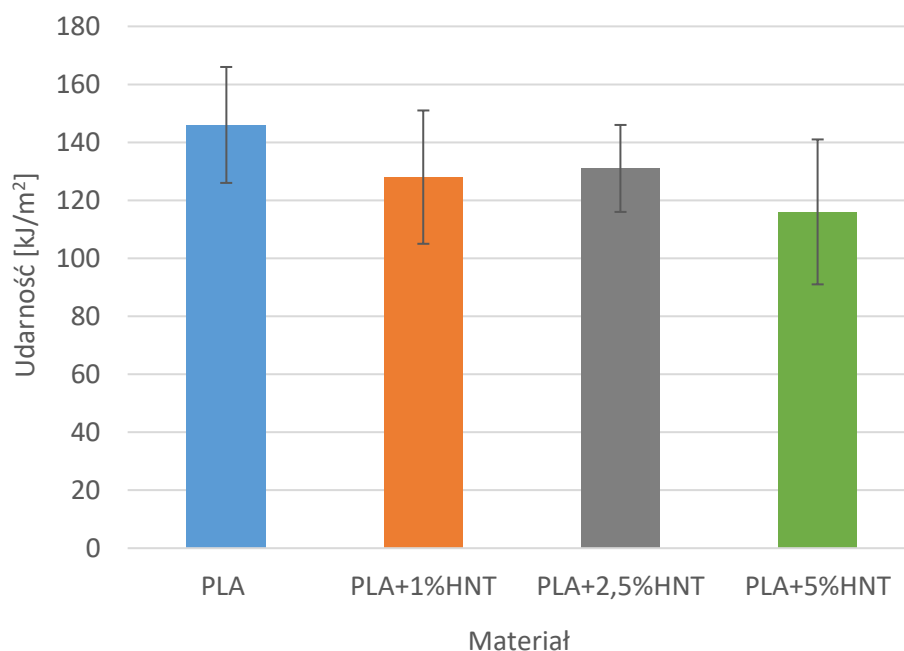
Na rysunku 5.11 przedstawiono zmianę twardości wraz ze wzrostem zawartości nanocząstek. Na podstawie analizy stwierdzono wzrost twardości biokompozytów w porównaniu do niemodyfikowanego PLA. Dodatek 1%HNT powoduje wzrost twardości o około 2,5%, a 5%HNT o około 5,5%. Dodatek ceramiki w postaci haloizytu powoduje wzrost twardości materiału. Wiadomo bowiem, że materiały ceramiczne (nawet w postaci nanocząstek) charakteryzują się dużą twardością, odpornością na ścieranie, małą wytrzymałością na rozciąganie i zginanie oraz podatnością na kruche pękanie. Wzrost ten jest spowodowany obecnością twardych nanocząstek powodujących oddziaływanie na osnowę polimerową w trakcie procesu odkształcania, prowadząc do lokalnego wzmocnienia, co potwierdza wzrost stopnia krystaliczności (szczególnie PLA+1%HNT). Zjawisko jest też spotęgowane przez mały rozmiar wzmocnienia nanonapełniacza HNT.



Rys. 5.11 Porównanie twardości PLA i jego biokompozytów z różną zawartością HNT

5.1.6. Analiza udarności biokompozytów

Wyniki badania udarności biokompozytów PLA/HNT przedstawiono na rysunku 5.12.

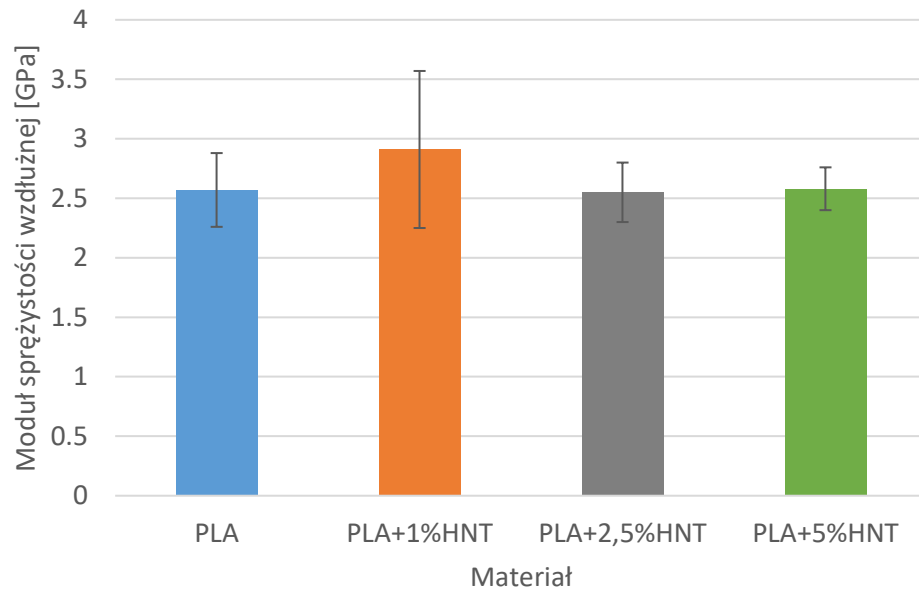


Rys. 5.12 Wyniki udarności PLA i jego biokompozytów z różną zawartością HNT

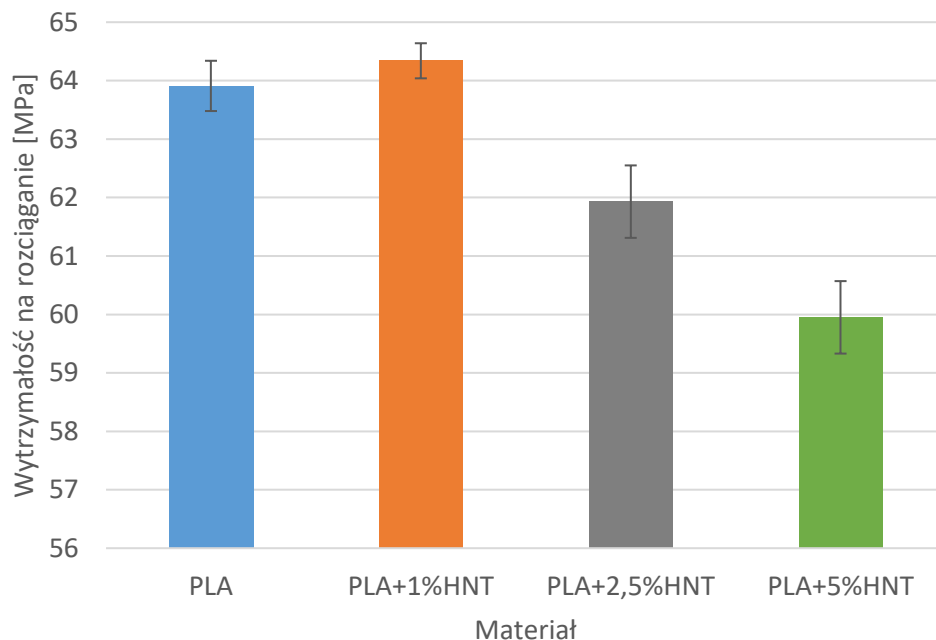
Stwierdzono, że najwyższą udarnością charakteryzował się PLA, a dodatek nanonanorurek haloizytowych spowodował spadek udarności. Jest to zgodne z powszechną teorią, że wartość udarności materiałów „kruchych” jest niska a ciągliwych duża [22]. Dodatek ceramiki w postaci haloizytu powoduje wzrost kruchości materiału. Spadek udarności dla materiałów może być również związany z pewną niejednorodnością kompozytu, jak wskazano w literaturze [79]. Odklejanie, wyciąganie i pękanie to trzy podstawowe mechanizmy pochłaniania energii podczas uderzenia. Przyjmuje się, że energia odkształcenia, która jest uwalniana przez odklejanie się cząstek i pękanie jest proporcjonalna do długości odklejania. W konsekwencji słaba adhezja pomiędzy matrycą, a włóknami prowadzi do większej absorpcji energii [130]. Zatem lepsza adhezja cząstek do matrycy w biokompozycie PLA/HNT może być wyjaśnieniem niższej udarności w porównaniu z niemodyfikowanym PLA. Również obecność aglomeratów HNT może wyjaśniać wzrost twardości materiału. Ze względu na różną charakterystykę osnowy i nanorurek umiejscowionych w strukturze materiału, HNT działa jako inicjator do zapoczątkowania i wzrostu naprężeń, prowadząc w ten sposób do wyraźnego wzrostu kruchości, powodując spadek udarności kompozytów wraz ze wzrostem ich udziału.

5.1.7. Analiza wytrzymałości na rozciąganie biokompozytów

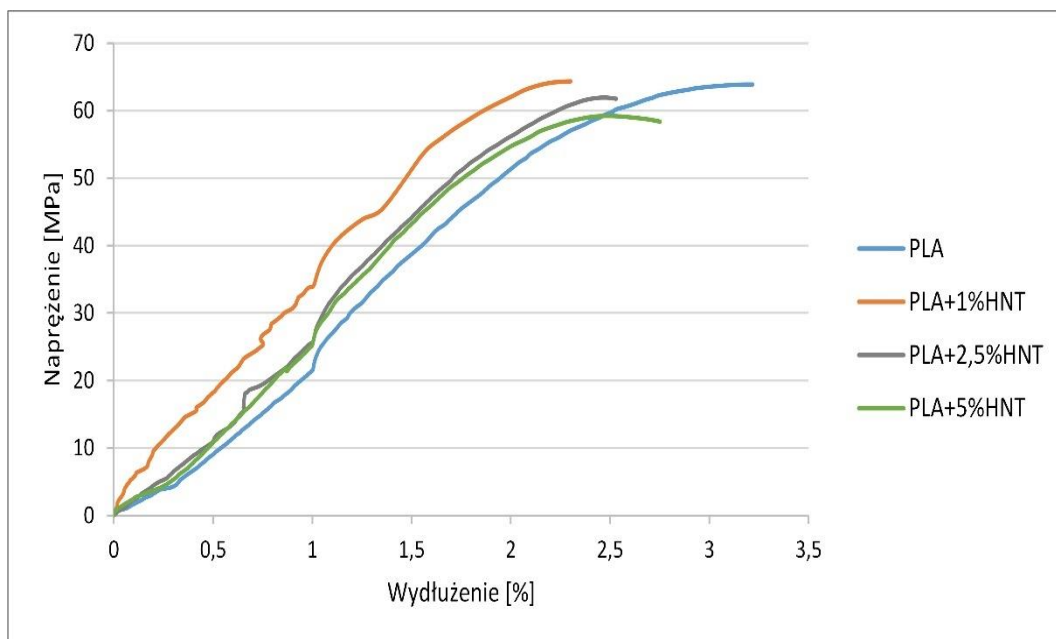
Właściwości mechaniczne określono w próbie statycznego rozciągania materiałów biokompozytowych PLA/HNT (Rys. 5.13–Rys. 5.16), w wyniku czego uzyskano typowe krzywe naprężenie-odkształcenie przedstawiono na rysunku 5.15.



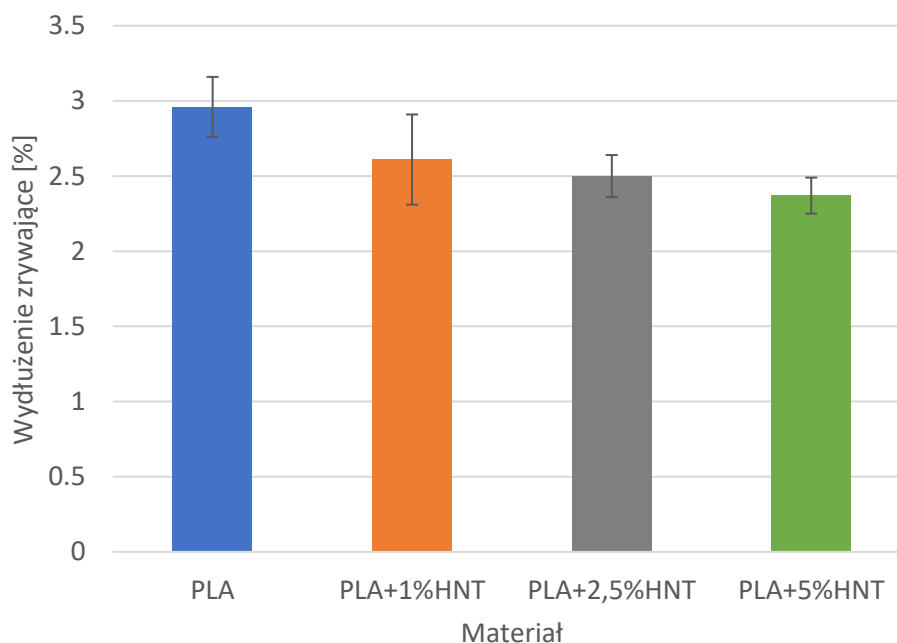
Rys. 5.13 Wyniki modułu Younga PLA i jego biokompozytów z różną zawartością HNT



Rys. 5.14 Wytrzymałość na rozciąganie PLA i jego biokompozytów z różną zawartością HNT



Rys. 5.15 Krzywe napężenie-odkształcenie PLA, PLA+1%HNT, PLA+2,5%HNT, PLA+5%HNT



Rys. 5.16 Wyniki wydłużenia zrywającego PLA i jego biokompozytów z różną zawartością HNT

Wysoki moduł Younga wykazują wszystkie badane materiały kompozytowe i są one na podobnym poziomie, co niemodyfikowane PLA (Rys. 5.13). Dzięki wytrzymałości na rozciąganie około 66 MPa i wydłużeniu około 3% przy zerwaniu, PLA z powodzeniem znalazł komercyjne zastosowanie na rynku opakowań [72, 81].

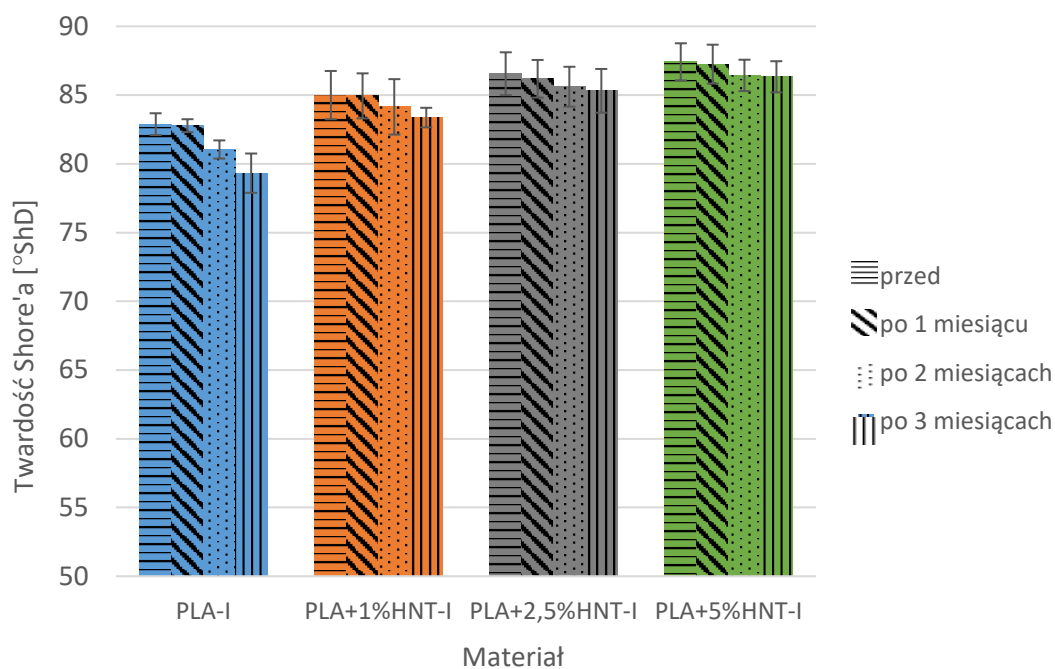
Niektóre wcześniejsze badania tego typu kompozytów PLA/HNT wskazują na wzrost wytrzymałości na rozciąganie [72, 81]. W przeciwieństwie do tych badań w pracy uzyskano poprawę wytrzymałości na rozciąganie tylko dla biokompozytu z zawartością 1%HNT. Pozostałe udziały wykazały pogorszenie, co można przypisać brak struktury interkalowanej. Ponadto w każdym kompozycie obserwuje się niewielkie pogorszenie właściwości. Może to świadczyć o niedostatecznej dyspersji materiału wypełniającego w matrycy polimerowej. Spadek wytrzymałości może wynikać z osiagania przez aglomeraty cząstek o wielkości powyżej 20 μm , które ze względu na pełnienie funkcji punktu koncentracji naprężeń doprowadza do szybszego uszkodzenia materiału. Inną przyczyną może być zbytne rozproszenie nanorurek, które powodują zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie poprzez tworzenie pustych obszarów podczas pęknięcia. W przeciwieństwie do zmniejszenia wytrzymałości kompozytów PLA/HNT, moduł sprężystości nie wykazuje pogorszenia. Może to być wywołane efektem mostkowania nanorurek między mikropęknięciami [64]. W rzeczywistości pęknięcie tych mostków podczas prób rozciągania przyczynia się do zwiększenia wydłużenia przy zerwaniu poprzez pochłanianie dodatkowej energii. W szczególności biokompozyt zawierający 1%HNT.

5.2. Analiza właściwości materiałów po procesie recyklingu

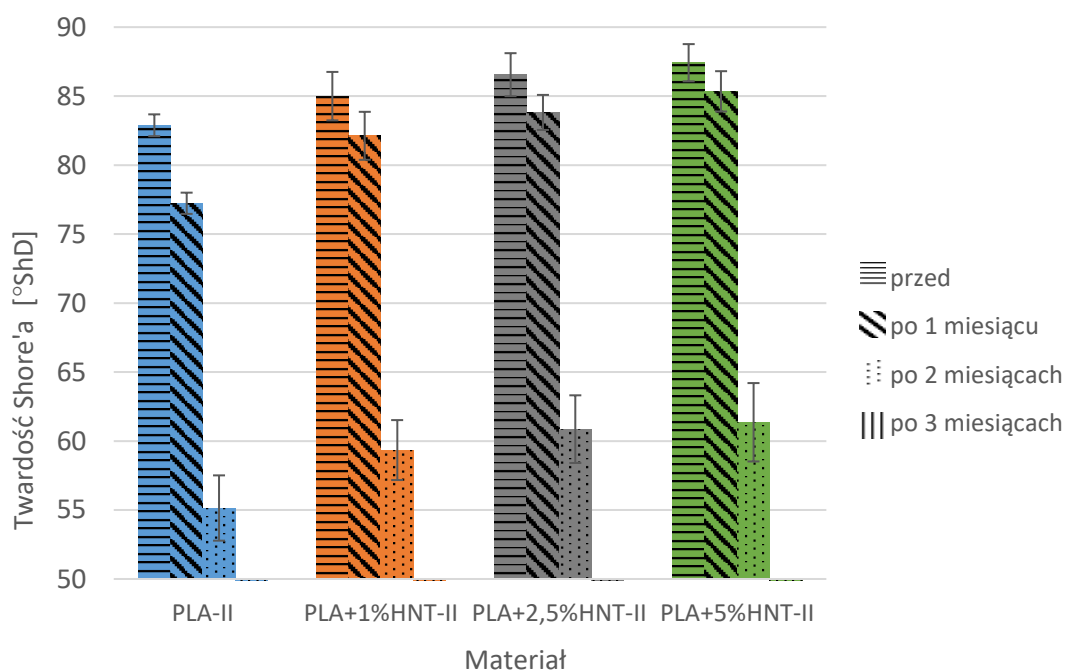
Założenia procesu recyklingu opisano w rozdziale 4 natomiast w niniejszym podrozdziale oceniono efektywność procesu na podstawie badań twardości, ubytku masy oraz badań makroskopowych i mikroskopowych.

5.2.1. Analiza twardości biokompozytów po procesie kompostowania

Ocenę twardości biokompozytów PLA/HNT metodą Shore'a przed procesem kompostowania (Technologia I i Technologia II) i po procesie kompostowania przeprowadzonym po 1, 2 i 3 miesiącach przedstawiono na rysunkach 5.17-5.18.



Rys. 5.17 Wyniki pomiarów twardości przed i po procesie kompostowania – Technologia I



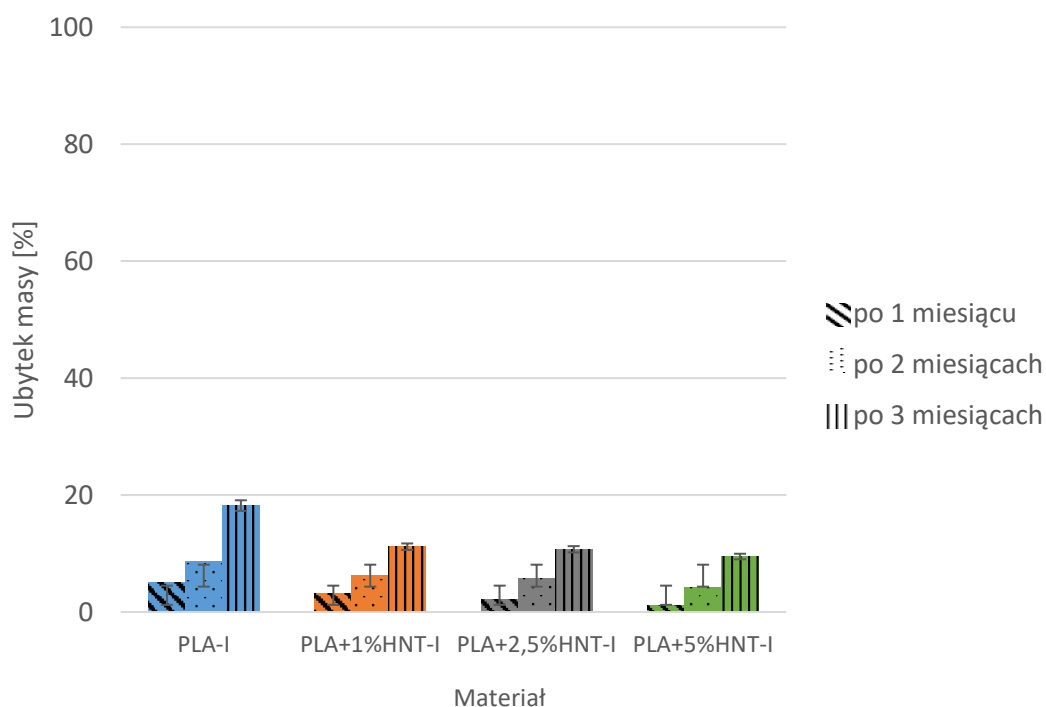
Rys. 5.18 Wyniki pomiarów twardości przed i po procesie kompostowania-Technologia II

Po 1 miesiącu degradacji (Technologia I) nastąpiło nieznaczne obniżenie twardości dla wszystkich kompozytów. Z rysunku 5.17 wynika, że w przypadku osnowy PLA nastąpił spadek twardości o 4,3% po 3 miesiącach kompostowania. W przypadku biokompozytów dla PLA+5%HNT spadek twardości wynosił 4,4%. W przypadku Technologii II również zaobserwowano obniżenie twardości dla wszystkich badanych

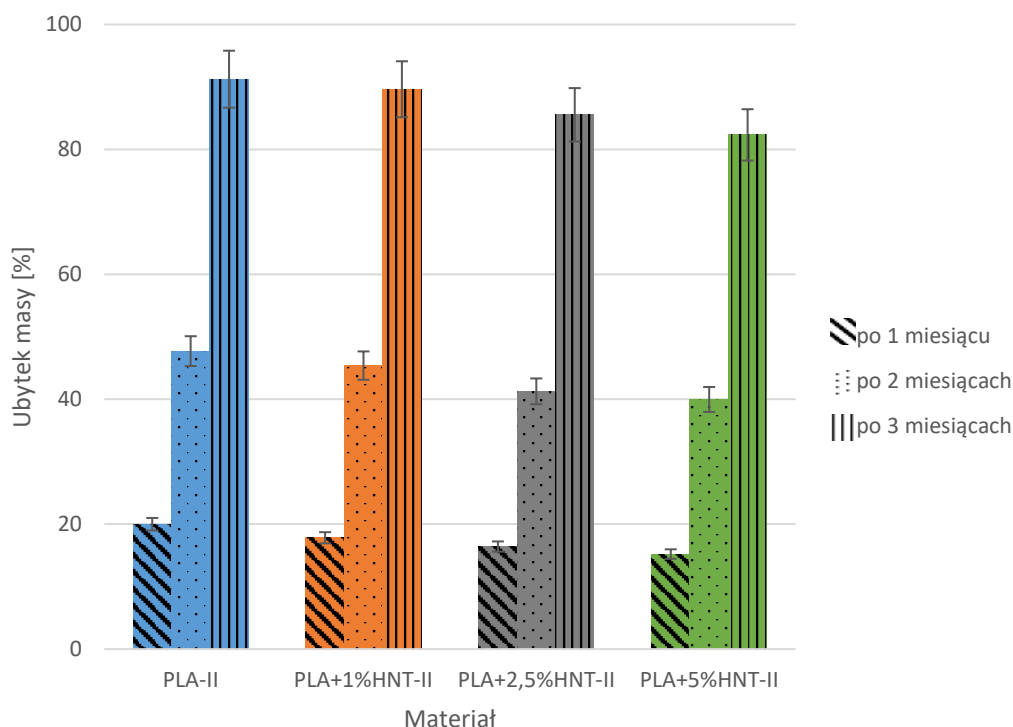
materiałów. Z analizy rysunku 5.18 wynika, że po 1 miesiącu dla PLA twardość obniżyła się o około 5,6%, dla biokompozytu PLA+1%HNT o około 3%. Po 2 miesiącach kompostowania twardość spadła nawet o 28% dla PLA i PLA+5%HNT. Biomateriał po 3 miesiącach kompostowania był w stanie uniemożliwiającym wykonanie badania, ponieważ rozłożył się do postaci proszku, co świadczy o znaczącej degradacji. Zmiany twardości dowodzą, że dodatek nanonapełniacza mimo, że opóźnia proces rozkładu biokompozytu PLA/HNT w stosunku do samej osnowy polimerowej PLA, to sprzyja rozpadowi osnowy PLA, co potwierdzają wyniki lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego zamieszczone w dalszej części pracy.

5.2.2. Analiza ubytku masy biokompozytów po procesie kompostowania

Ocenę ubytku masy w czasie badanych biokompozytów po procesie kompostowania przeprowadzonym po 1, 2 i 3 miesiącach, co przedstawiono rysunkach 5.19-5.20.



Rys. 5.19 Ubytek masy w czasie, badanych materiałów po procesie kompostowania- Technologia I



**Rys. 5.20 Ubytek masy w czasie, badanych materiałów po procesie kompostowania-
Technologia II**

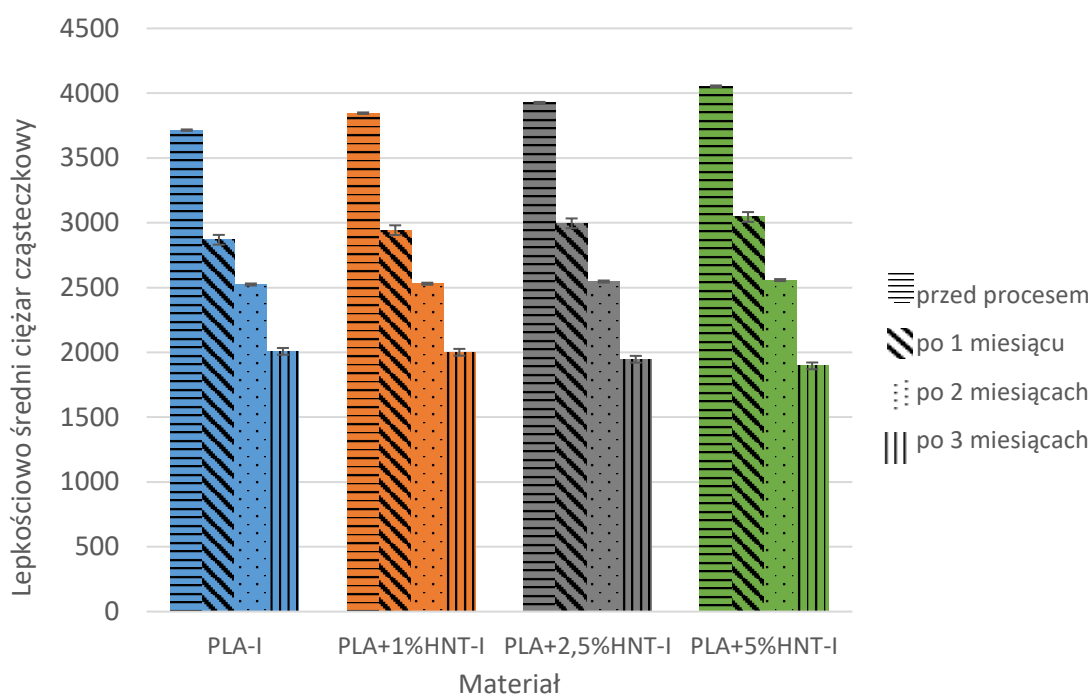
Wszystkie materiały wykazały czas inkubacji 30 dni, w którym nastąpił proporcjonalnie niewielki spadek masy od 1 do 5% dla Technologii I oraz 15-20% dla Technologii II. Przy czym największy ubytek masy dla obu technologii wykazuje czysty materiał osnowy, co potwierdzają dane literaturowe [22, 23, 67, 77, 79]. Dla Technologii I po okresie 1 miesiąca szybkość rozpadu wzrosła. Rozpad PLA był bezpośrednio związany z degradacją hydrolityczną grup estrowych, dlatego istotne jest kontrolowanie parametrów kompostowania, tj. temperatury i wilgotności. Po 2 miesiącach kompostowania największą degradację wykazał nadal czysty PLA jednak ubytek masy wzrósł do 6% dla kompozytu PLA+1%HNT. Po 3 miesiącach kompostowaniu wszystkie kompozyty w Technologii I wykazały około 10% ubytek masy.

Dla Technologii II podobnie jak w Technologii I zaobserwowano wzrost tempa rozkładu po 30 dniach, jednak tempo ubytku masy jest znacznie szybsze dla tej technologii. Po 2 miesiącach kompostowania kompozyty osiągają ubytek masy w granicach 40%, a po 3 miesiącach około 80%. Przy czym pomiary masy dla Technologii II po 3 miesiącach mogą być nieprecyzyjne ze względu na duży rozpad materiału badawczego (patrz badania makroskopowe).

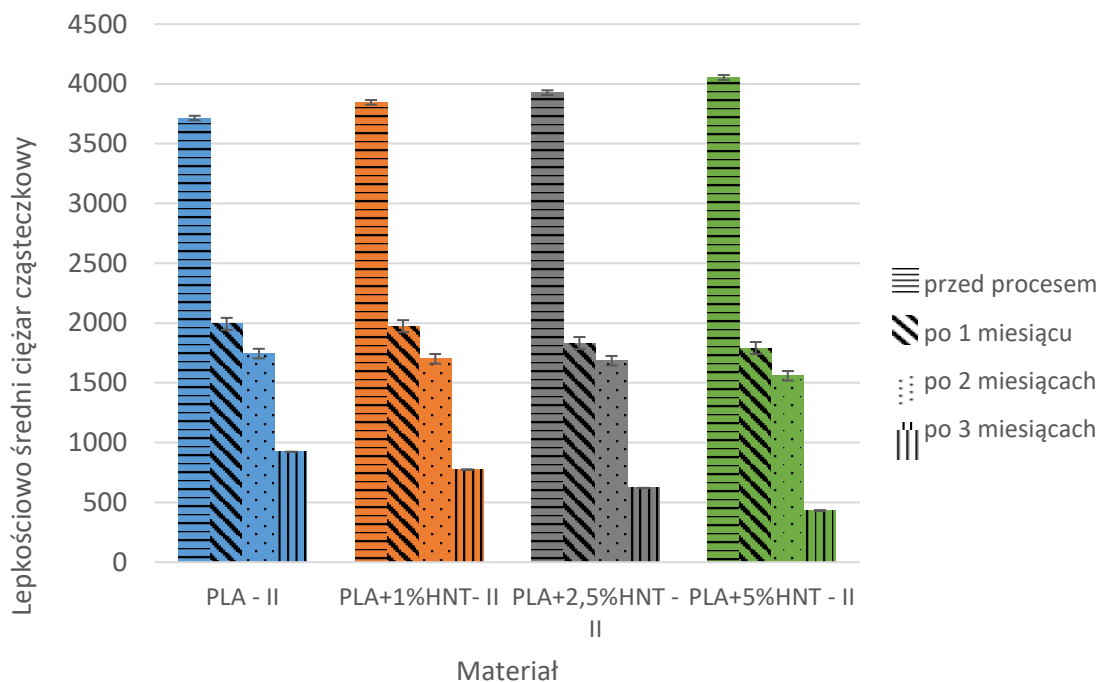
Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że udział HNT powoduje opóźnienie procesu degradacji, co objawia się mniejszą utratą masy po tym samym okresie w porównaniu do czystego PLA, ponieważ haloizyt nie ulegał degradacji z uwagi na swój nieorganiczny charakter.

5.2.3. Analiza lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego biokompozytów po procesie kompostowania

Na rysunkach 5.21-5.22 przedstawiono wyniki badań dotyczące lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego (zgodnie z równaniem (4.8) rozdział 4) biokompozytów kompostowanych w ciągu 1, 2 i 3 miesięcy. Wyniki degradacji średniego ciężaru cząsteczkowego dla czystej osnowy PLA i biokompozytów PLA/HNT przed i po procesie kompostowania: Technologią recyklingu I (Rys. 5.21) oraz Technologią recyklingu II (Rys. 5.22) z zastosowaniem cukrów złożonych (zgodnie z rozdziałem 4).



Rys. 5.21 Porównanie średniego ciężaru cząsteczkowego PLA i jego biokompozytów przed i po kompostowaniu-Technologia I



Rys. 5.22 Porównanie średniego ciężaru cząsteczkowego PLA i jego biokompozytów przed i po kompostowaniu-Technologia II z zastosowaniem cukrów złożonych

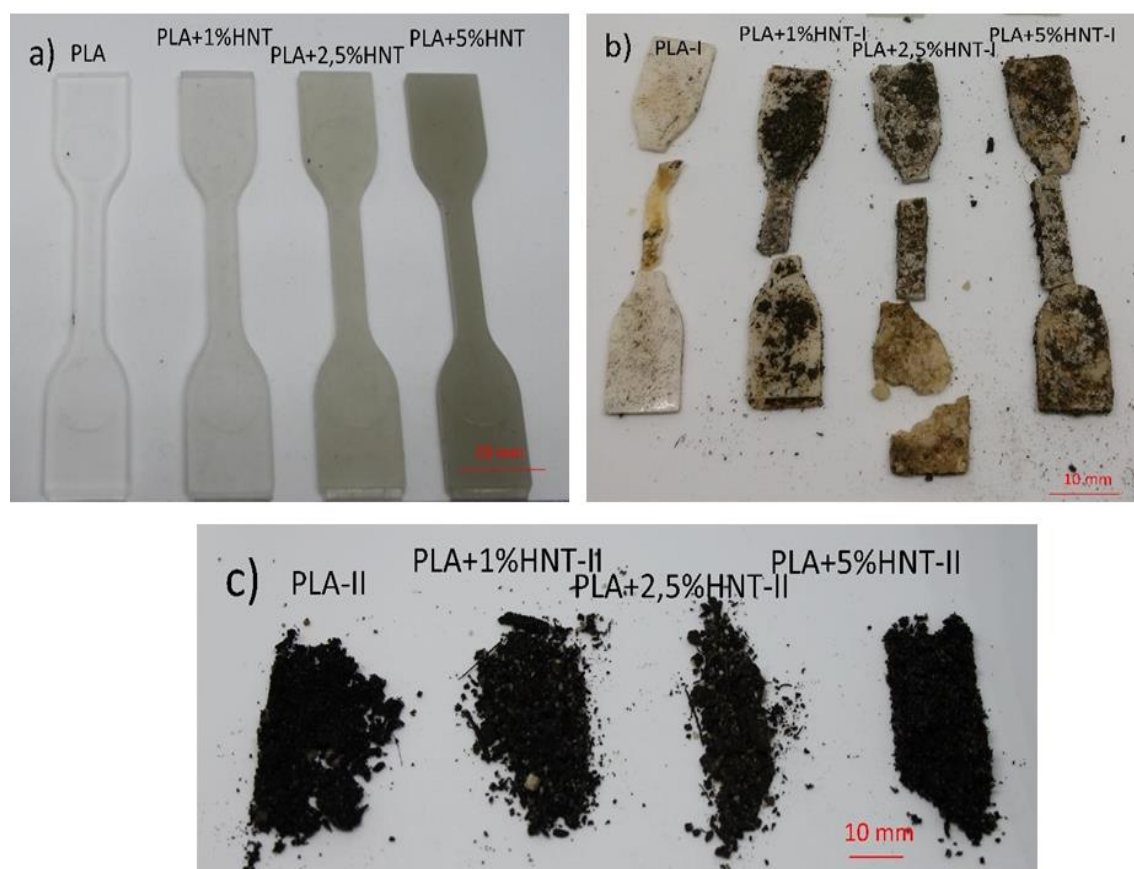
Analizując wyniki lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego przedstawione na rysunku 5.21 dotyczące Technologii recyklingu I, można zaobserwować, że w wyniku kompostowania wszystkie kompozyty PLA/HNT ulegają degradacji. Jednak żaden z tych materiałów kompozytowych nie uległ całkowitemu rozkładowi. Natomiast w Technologii II kompozyty po 3 miesiącach uległy prawie całkowitemu rozkładowi (Rys. 5.22).

Uzyskane dla obu technologii wyniki pozwalają opisać proces degradacji w warunkach zbliżonych do kompostowania w przemyśle. W przypadku wszystkich kompozytów w pierwszym etapie kompostowania procesem odpowiedzialnym za systematyczne zmniejszanie średniego ciężaru cząsteczkowego badanych próbek jest proces hydrolizy polilaktydu, a powstałe małowczątkowe oligomery przenikają do środowiska. W drugim etapie ulegają bioasymilacji przez obecne tam mikroorganizmy, co potwierdzają prace [111, 113, 119]. W początkowej fazie degradacji kompozytów woda wnikała do PLA prowadząc do hydrolitycznego rozerwania wiązań estrowych PLA i do szybkiego spadku średniego ciężaru cząsteczkowego. Zaobserwowany spadek średniego ciężaru cząsteczkowego pozwolił na powstanie struktur krystalicznych wśród krótkich łańcuchów PLA, a zatem krystaliczność PLA wzrosła od razu w pierwszym etapie, co przejawia się w zmętnieniu

próbki. Zaobserwowano, że dodatek haloizytu sprzyja zwiększeniu szybkości rozkładu osnowy polimerowej (Rys. 5.21-Rys. 5.22). W wyniku kompostowania przez 1 miesiąc zaobserwowano spadek lepkościowego średniego ciężaru cząsteczkowego o około 23% dla czystego PLA i około 25% dla biokompozytu zawierającego 5% masowych HNT dla Technologii I oraz około 46% dla czystego PLA i około 89% dla biokompozytu zawierającego 5% masowych HNT dla Technologii II. W wyniku tego stwierdzono największy spadek średniego ciężaru cząsteczkowego dla próbki zawierającej 5% udziału masowego HNT kompostowanej w ciągu 3 miesięcy w Technologii II. Świadczy to o zwiększeniu efektywności procesu w wyniku dodania melasy buraczonej do procesu kompostowania.

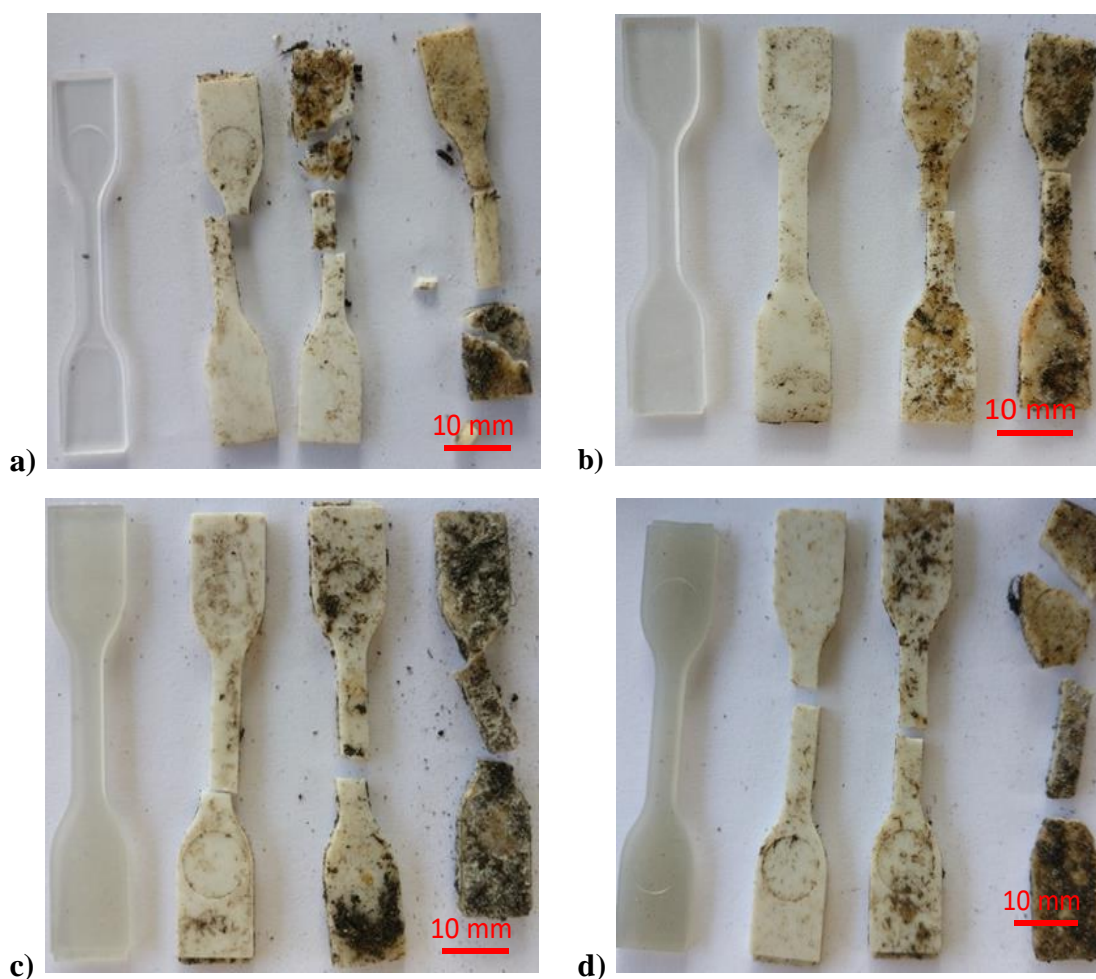
5.2.4. Analiza makroskopowa struktury biokompozytów po kompostowaniu

Na rysunku 5.23 porównano morfologię próbek osnowy PLA i biokompozytów z dodatkiem HNT przed i po trzymiesięcznym procesie kompostowania (w Technologii I i Technologii II). Jak pokazano poniżej, wszystkie próbki uległy znacznej degradacji.



Rys. 5.23 Widok makroskopowy próbek PLA i jego biokompozytów z HNT przed (a) i po procesie 3-miesięcznego kompostowania: Technologia I (b) Technologia II (c)

Na rysunku 5.24 przedstawiono zmianę wyglądu powierzchni materiałów podczas procesu kompostowania dla Technologii I, a dla Technologii II na rysunku 5.25. Zaobserwowano, że wszystkie materiały, niezależnie od technologii, po 1 miesiącu kompostowania zmętniały, co jest związane z degradacją hydrolytyczną i wzrostem kruchości materiałów. W dalszym procesie degradacji na powierzchni próbek można było zaobserwować zażółcenie i odkładanie się osadu organicznego, będącego najprawdopodobniej produktem przemiany materii (Rys. 5.26). Po dwóch miesiącach kompostowania dodatkowo zarejestrowano zmiany geometrii próbek, np. widoczne zaokrąglenie krawędzi (Rys. 5.27). Jednocześnie warto zauważyć, że im wyższa zawartość napełniacza HNT w biokompozycie, tym większa jest podatność na tworzenie się osadów.



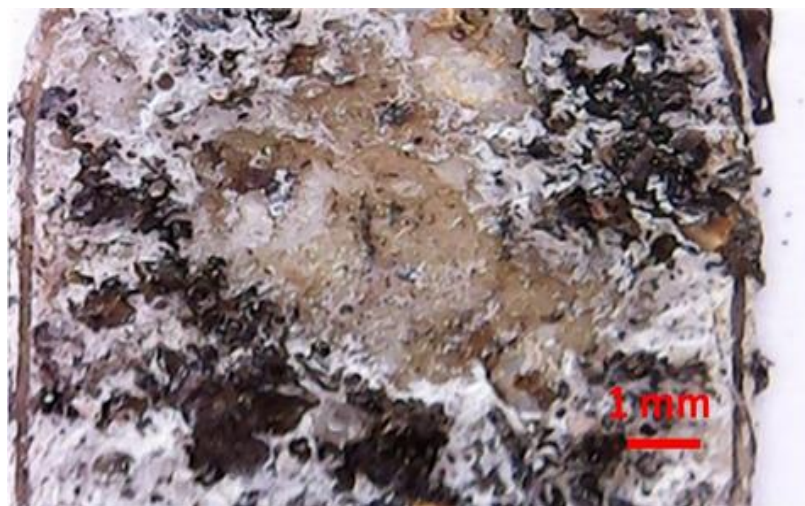
Rys. 5.24 Widok makroskopowy próbki przed badaniem oraz po 1, 2 i 3 miesiącach kompostowania-Technologia I.

PLA i PLA-I (a); PLA+1%HNT i PLA+1%HNT-I(b); PLA+2,5% HNT i PLA+2,5% HNT-I (c); PLA+5% HNT i PLA+5% HNT-I (d);

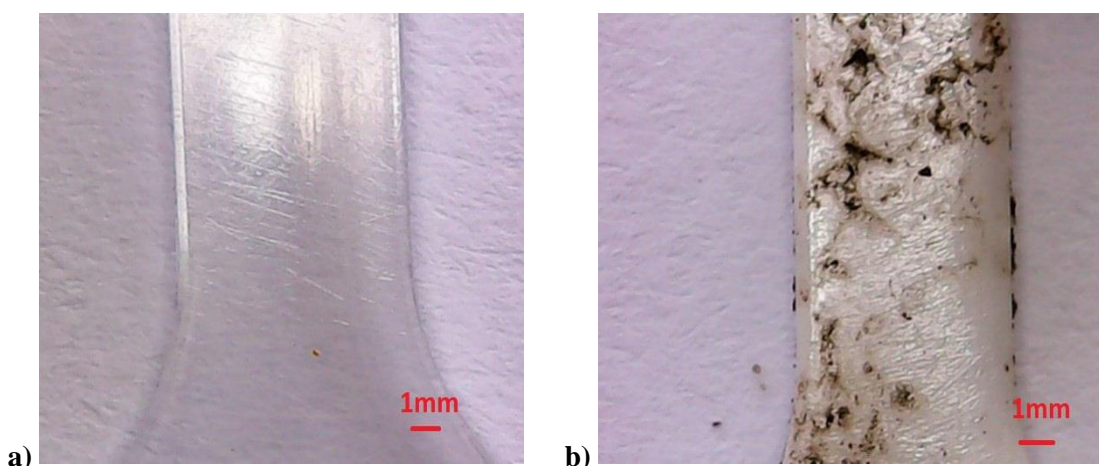


Rys. 5.25 Widok makroskopowy próbki przed badaniem oraz po 1, 2 i 3 miesiącach kompostowania-Technologia II.

PLA i PLA-II (a); PLA+1%HNT i PLA+1%HNT-II(b); PLA+2,5%HNT i PLA+2,5%HNT-II (c); PLA+5%HNT i PLA+5%HNT-II (d);



Rys. 5.26 Makroskopowy obraz powierzchni biokompozytu PLA+5%HNT-I po 3 miesiącach kompostowania z widocznym żółknięciem i sedymentacją organiczną

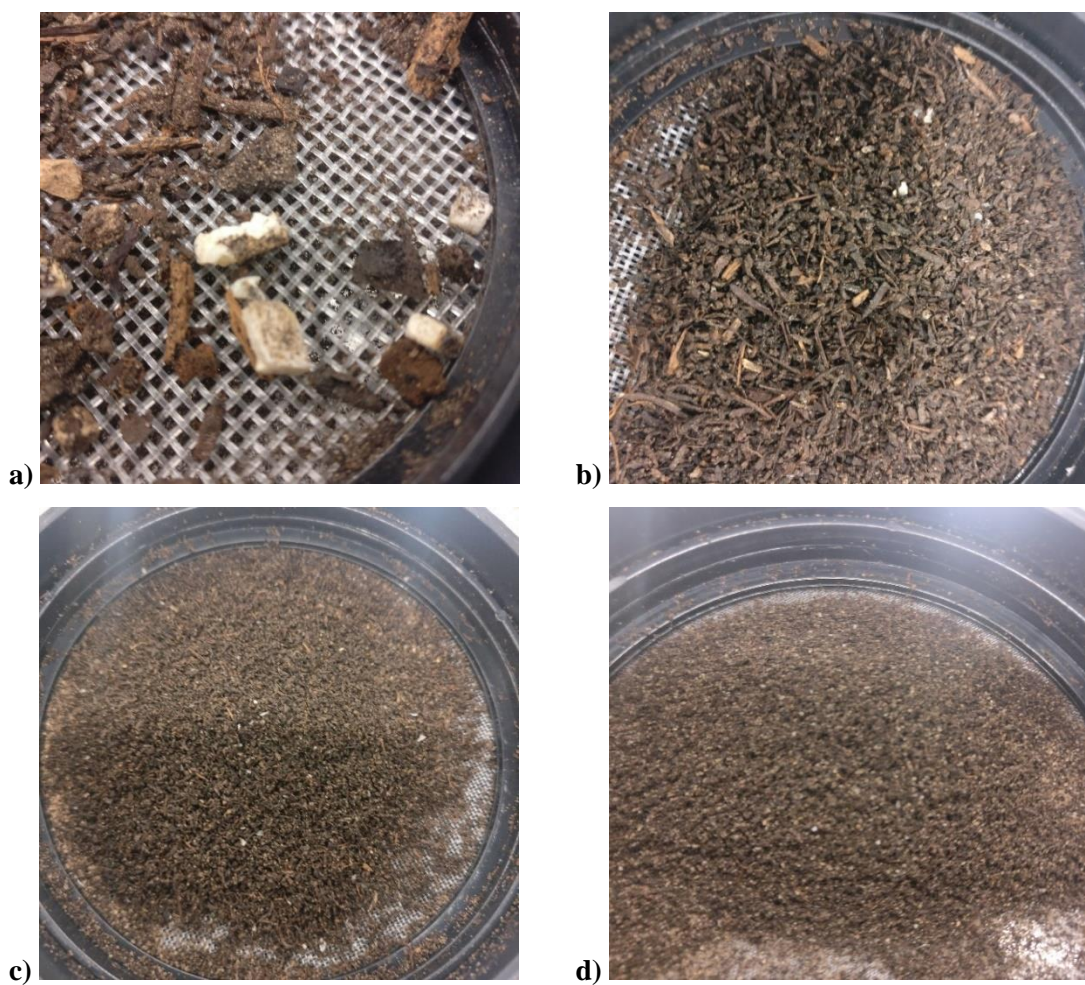


Rys. 5.27 Makroskopowy obraz osnowy PLA: a) przed kompostowaniem, b) po 2 miesiącach kompostowania z widocznymi zmianami geometrii

Dodatkowo podczas przesiewania próbek na sitach zaobserwowano większą podatność na kruche pękanie próbek dla Technologii II recyklingu co jest widoczne na rysunku 5.25. Ze względu na duży rozkład biokompozytów po 3 miesiącach przeprowadzono frakcjonowanie na sitach (Rys. 5.28) 1; 0,6; 0,3; 0,15 gradacji. Frakcjonowanie na sitach miało na celu rozdzielenia materiału. Wytworzony materiał (poddany kompostowaniu) przekazano do dalszych badań bakteryjno-mykologicznych w ramach współpracy z Pomorskim Uniwersytetem Medycznym w Szczecinie i Zachodniopomorskim Uniwersytetem Technologicznym w Szczecinie.

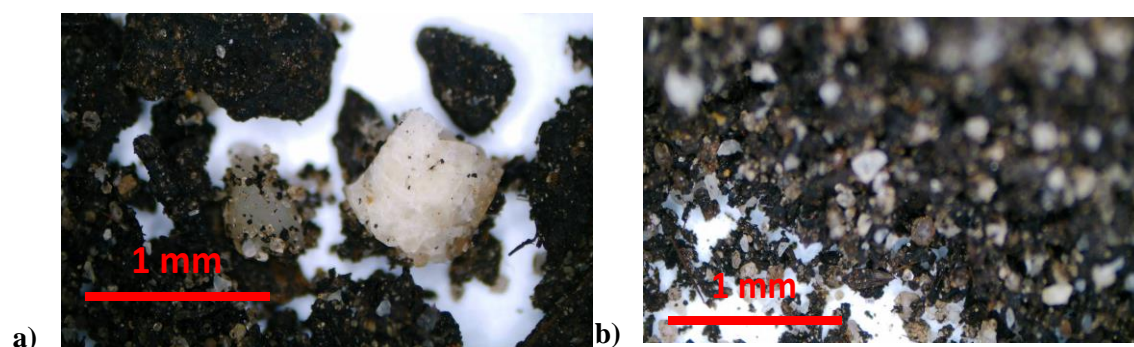


Rys. 5.28 Frakcjonowanie na sitach kompostu po Technologii II



Rys. 5.29 Przykładowy widok makroskopowy biokompostu Technologia II po frakcjonowaniu. Frakcja: a) powyżej 1 mm, b) powyżej 0,6 mm, c) powyżej 0,3 mm, d) powyżej 0,15 mm

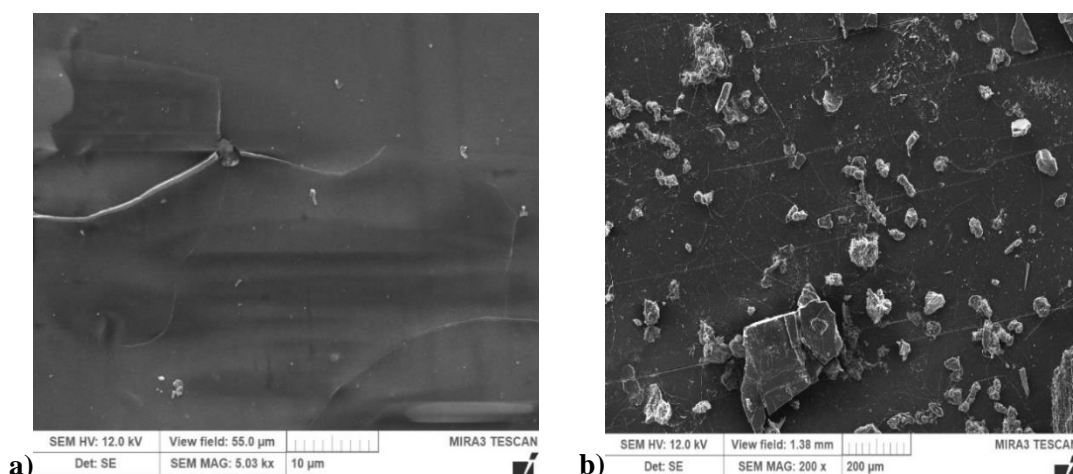
W powiększeniu dziesięciokrotnym w poszczególnych frakcji można zaobserwować nierozłożone fragmenty tworzywa, charakteryzując się nieregularnym kształtem o zaokrąglanych krawędziach (Rys. 5.30).



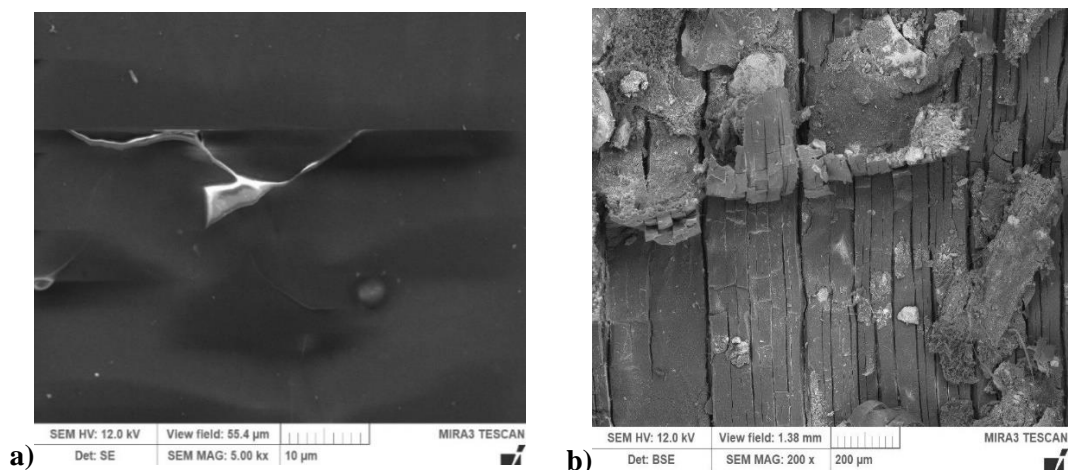
Rys. 5.30 Przykładowy widok biokompozytu o wielkości frakcji: a) powyżej 0,6 mm, b) powyżej 0,15 mm

5.2.5. Analiza mikrostruktury biokompozytów PLA/HNT przed procesem kompostowania i po procesie kompostowania techniką SEM

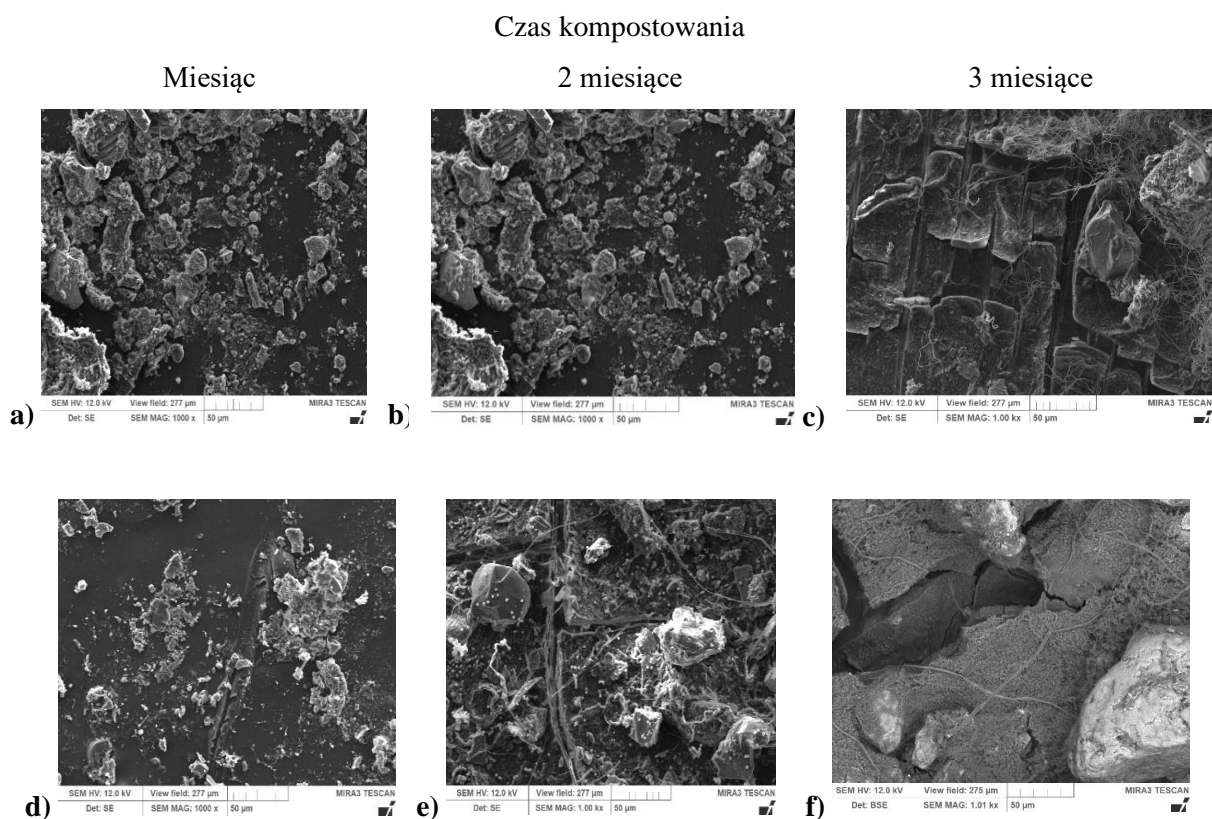
W celu oceny stopnia biodegradacji dokonano obserwacji struktury techniką SEM czystego PLA i jego kompozytów PLA z różną zawartością HNT. Rysunki 5.31-5.32 przedstawiają powierzchnię biokompozytów przed i po 3 miesiącach kompostowania, odpowiednio dla czystego PLA i jego PLA+5%HNT. Na rysunku 5.33 zobrazowano również wpływ czasu kompostowania (1, 2, 3 miesiące) na morfologię powierzchni biokompozytów z 1% i 5% zawartością HNT.



Rys. 5.31 Morfologia osnowy PLA: a) przed kompostowaniem, b) po 3 miesiącach kompostowania, SEM



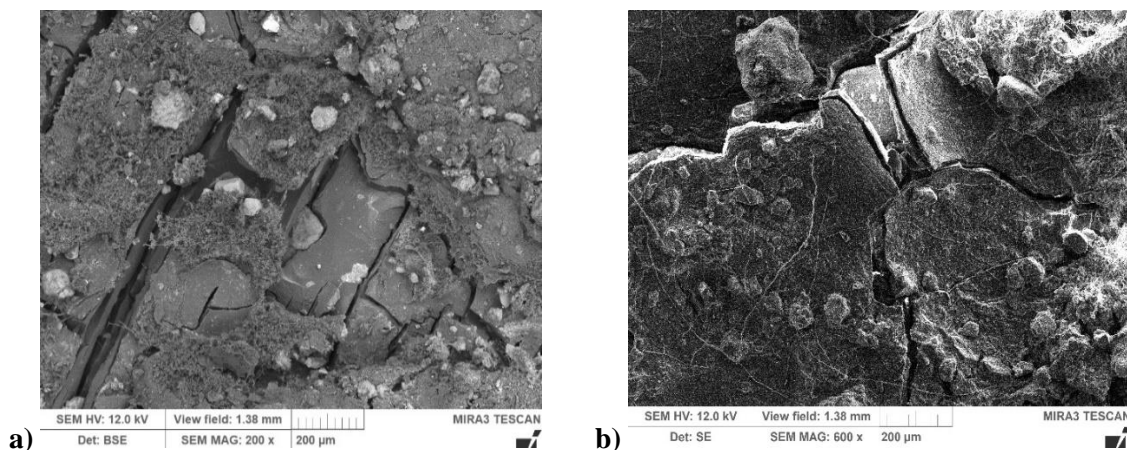
Rys. 5.32 Morfologia biokompozytu PLA+5%HNT: a) przed kompostowaniem, b) po 3 miesiącach kompostowania, SEM



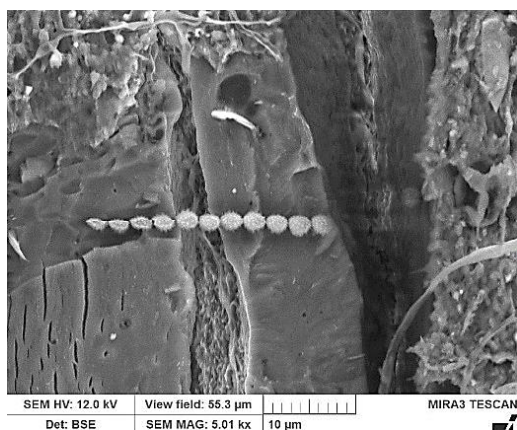
Rys. 5.33 Morfologia biokompozytów PLA+1%HNT (a-c) i PLA+5%HNT (d-f) po 1, 2, 3 miesiącach kompostowania, Technologia I, technika SEM

Rysunek 5.33 przedstawia wyraźne różnice w morfologii powierzchni biokompozytów w zależności od zawartości nanorurek w PLA, kompostowanego w Technologii I. W przypadku kompozytów z 5% zawartością HNT widać, istotnie wyższy wzrost kruchości materiału w stosunku do biokompozytu z mniejszą ilością HNT. Ponadto, stwierdzono, że czas kompostowania znacząco wpływa na proces rozkładu biokompozytów, po 3 miesiącach nastąpił znaczny rozpad powierzchni próbek,

szczególnie w przypadku kompozytu PLA+5%HNT (Rys. 5.33 f). Dodatkowo na rysunkach 5.34-5.35 widać istotne zmiany tych powierzchni dla biokompozytu PLA z 5% zawartością nanorurek HNT, poddanego procesowi kompostowania, z wyraźnie zaznaczonymi efektami częściowego rozkładu biokompozytu.



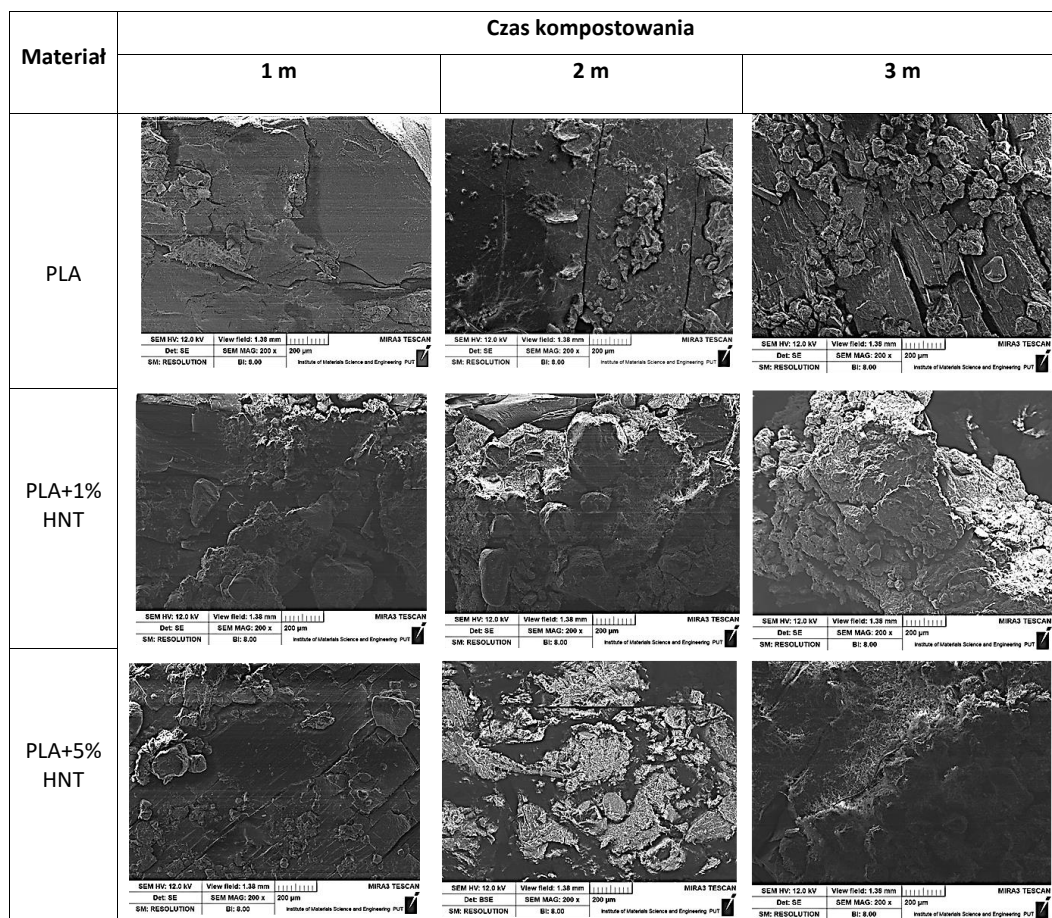
Rys. 5.34 Obraz mikroskopowy: a) dla nieprzylegania (odrywania) od podłoża elementów mikrostruktury, b) propagacji pęknięć w obecności aglomeratów lub samych nanorurek HNT biokompozytu PLA+5%HNT po 3 miesiącach kompostowania, SEM



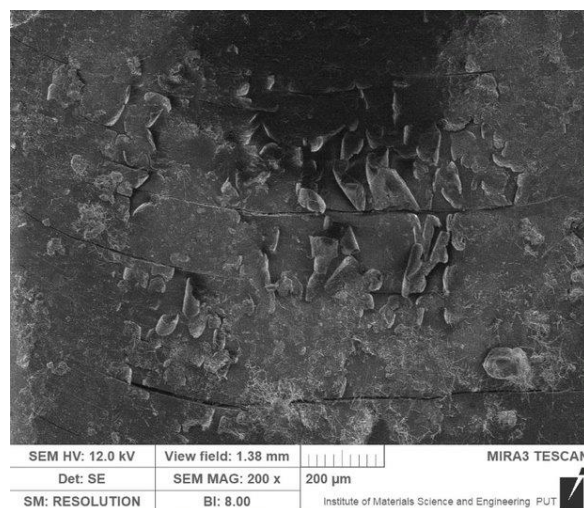
Rys. 5.35 Obraz mikroskopowy dla destrukcji polimeru przez naruszenie podłoża biokompozytu i możliwość lokowania bakterii, mikroorganizmów z gleby biokompozytu PLA+5%HNT po 3 miesiącach kompostowania, SEM

Na rysunku 5.36 przedstawiono obrazy przedstawiające efekty kompostowania w Technologii II. Widoczne są na nim wyraźne różnice w morfologii powierzchni biokompozytów w zależności od zawartości nanorurek w PLA. Zaobserwowano, że wraz z upływem czasu (1, 2, 3 miesiące) osnowa PLA ulega kruchemu pękaniu, co uwidacznia się poprzecznymi pęknięciami mikrostruktury. Natomiast w przypadku biokompozytów z zawartością 1% i 5% HNT widać, skumulowane, zbrylone obszary luźno związane z podłożem materiału. Może to świadczyć o widocznych zgrupowanych

nanonapełniaczach haloizytowych, pęknięciach (Rys. 5.37), odrywających się (rozdzielających) od struktury biokompozytu (Rys. 5.37), co dowodzi całkowitej destrukcji materiału w wyniku kompostowania z dodatkiem cukrów złożonych (szczególnie braku spójności między fazami i destrukcją osnowy PLA). Istotne zmiany powierzchni dla kompozytu są widoczne wraz z upływem czasu. Badane biokompozyty po upływie 3 miesięcy kompostowania, zgodnie z Technologią II charakteryzują się rozwarstwieniami, różnymi licznymi pęknięciami, mającymi charakter przełomów kruchych.

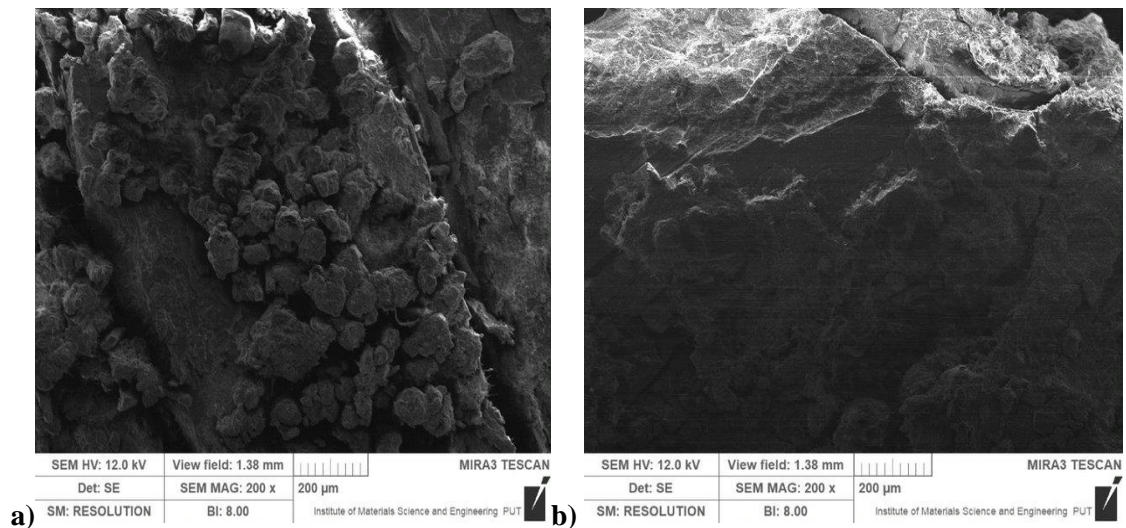


Rys. 5.36 Morfologia biokompozytów: PLA+1%HNT (a-c) i PLA+5%HNT (d-f) po 1, 2, 3 miesiącach kompostowania, Technologia II, SEM



Rys. 5.37 Morfologia biokompozytów PLA+5%HNT po 1 miesiącu kompostowania, Technologia II, SEM

Z przedstawionych badań mikrostruktury wyraźnie widać, że nastąpił proces degradacji materiałów biokompozytowych w procesie kompostowania (Rys. 5.31-Rys. 5.35). Zjawisko biodegradacji początkowo objawia wzrostem kruchości materiałów, a następnie w postaci poprzecznych licznych pęknięć, rozwarstwień widocznych na powierzchni próbki, a także rozdzielnia warstwy wierzchniej od podłoża próbki (Rys. 5.34). W przypadku biokompozytów zaobserwowano powstawanie rozprzestrzeniania się pęknięć w obecność aglomeratów nanonapełniacza lub nanorurek HNT (Rys. 5.35-Rys. 5.36), co sprzyja szybszej destrukcji materiału poprzez naruszenie podłoża biokompozytu i stwarza większą możliwość lokowania/osadzania bakterii, mikroorganizmów zawartych w glebie lub innych czynników (np. dodatku melasy buraczanej) wpływających na rozkład biokompozytu. W Technologii II zaobserwowano w stosunku do Technologii I powstawanie zbryleń (Rys. 5.38 a), kumulacji rozwarstwień i pęknięć powierzchni rozdziału o charakterze kruchym. Szczególnie charakterystyczne jest to przy skupiskach nanonapełniaczy aż do uzyskania miałkości mikrostruktury w postaci proszku świadczącej o przereagowaniu materiału (Rys. 5.38 b).



Rys. 5.38 Morfologia biokompozytów PLA+1%HNT: a) po 2 miesiącach, b) po 3 miesiącach kompostowani, Technologia II, SEM

Świadczy to o destrukcyjnym działaniu cukrów złożonych na strukturę biokompozytów polilaktydowo/haloizytowych i rozdrobnieniu mikrostruktury PLA.

6. Podsumowanie i wnioski

Cel pracy jakim było **wytworzenie biomateriałów i opracowanie technologii recyklingu organicznego z wykorzystaniem teorii cukrowo-białkowej kondensacji nanokompozytów polilaktydowo/haloizytowych** został osiągnięty.

W pracy wykonano:

- 1) **analizę procesu modyfikacji nanocząstek haloizytowych**, w celu określenia metody modyfikacji i parametrów procesu poprzez analizę danych pochodzących z dostępnych publikowanych wyników badań i zaproponowano jako modyfikator polimer naturalny: żelatynę spożywczą. Wykonano również modyfikację fizyczną, którą przeprowadzono w oparciu o działanie pola ultradźwiękowego o częstotliwości 250 kHz w środowisku wody zdemineralizowanej, w stosunku masowym żelatyny do haloizytu 1:2. Proces prowadzono w temperaturze 80°C w czasie 3 godzin. Po zakończeniu reakcji poprzez odparowanie usunięto wodę i z suchego produktu wytworzono miazgi, sypki proszek, który zmielono dwuetapowo: wstępnie rozdrobniono w młynie nożowym, a następnie w młynie kulowym;
- 2) **analizę procesu wytwarzania kompozytów polimerowych**, a w szczególności kompozytów o osnowie biodegradowalnej (polilaktyd, poli(hydroksyalkanian), poli(hydroksymaślan), termoplastyczna skrobia, poli(bursztynian butylenu) oraz modyfikowany octan celulozy), gdzie określono technologiczne uwarunkowania ich powstawania oraz opisano strukturę i właściwości tych materiałów w zależności od udziału nanocząstek (szczególnie ceramicznych). Na tej podstawie wytypowano osnowę biodegradowalną, czyli polilaktyd i wzmocnienie nanocząsteczkowe w postaci haloizytu, zmodyfikowanego żelatyną;
- 3) **ustalono warunki recyklingu w wyniku kompostowania na podstawie analizy:**
 - danych pochodzących z dostępnych publikowanych wyników badań dotyczących procesu recyklingu materiałów biodegradowalnych;
 - warunków panujących w kompostowniach przemysłowych;
- 4) **przeprowadzono badania eksperymentalne** związane z:
 - **modyfikacją fazy wzmocnienia** (patrz wyżej) i wytworzeniem nanokompozytów, gdzie haloizyt modyfikowany żelatyną został

wprowadzony do polilaktydu (PLA) poprzez dozowanie nanoproszku w procesie wytłaczania w postaci wstępnie zdyspergowanej w nośniku polimerowym (przedmieszce), co ułatwiło wytworzenie biokompozytu o dobrej dyspersji wypełniacza w osnowie polimerowej PLA. Biokompozyty wytworzono metodą mieszania w stanie stopionym PLA z nanocząsteczkami haloizytowymi (HNT) o zawartości haloizytu w udziale masowym 1; 2,5 i 5%. Przed wykonaniem biokompozytów granulatu suszono w dynamicznej próżni w temperaturze 70°C przez 12 godzin. Mieszanie w stanie stopionym składników przeprowadzono przy użyciu modułowej wytłaczarki dwuślimakowej typu LSM30 w zakresie temperatur 190-200°C z prędkością obrotową ślimaka 50 obr/min. Wytłoczone biokompozyty schłodzono w łaźni wodnej, a następnie zgranulowano. Kształtki wytworzono poprzez wtryskiwanie przy użyciu wtryskarki Boy 15, ze ślimakiem o średnicy 22 mm i stosunkiem L/D 22,9. Parametry przetwórstwa były następujące: temperatura wtrysku 200°C, ciśnienie wtrysku 50 MPa i temperatura formy 60°C.

- **badania właściwości mechanicznych i fizykochemicznych** wytwarzanych biokompozytów z zależności od udziału masowego (1; 2,5 i 5%) wzmocnienia, w tym:

- **analizy właściwości termicznych**, gdzie można zaobserwować, że dodatek HNT wpływa nieznacznie na temperaturę zeszklenia (T_g) badanych biokompozytów w porównaniu z niemodyfikowanym PLA i wynosił on odpowiednio 66°C dla PLA i 69°C dla biokompozytu PLA+2,5%HNT, co może wskazywać na poprawę oddziaływania międzyfazowego PLA+HNT poprzez jego modyfikację żelatyną. W trakcie zimnej krystalizacji, można zaobserwować niewielki spadek temperatury krystalizacji na zimno (T_{cc}). Jest to bezpośrednio związane z efektem zarodkującym PLA na skutek oddziaływania HNT. Dodatek HNT nieznacznie wpływa na temperaturę topnienia (T_m), która w przypadku kompozytów PLA+HNT jest wyższa o 3°C w porównaniu do niemodyfikowanego PLA (182°C). Na podstawie uzyskanych wartości entalpii topnienia i zimnej krystalizacji (odpowiednio ΔH_m i ΔH_{cc}) obliczono stopień krystaliczności (X_c). Stwierdzono, że dodatek haloizytu zapewnia nieco niższe wartości stopnia krystaliczności. Maksymalna

krystaliczność zmniejszała się wraz ze wzrostem udziału HNT. Może to być związane z tworzeniem się mniej doskonałych struktur krystalicznych z powodu obecności HNT;

- **gęstości właściwej**, gdzie stwierdzono, że dla wytworzonych biokompozytów im większy udział fazy wzmocnienia, tym wyższa gęstość badanych materiałów. Wprowadzenie 1% nanonapełniacza HNT do osnowy PLA powoduje wzrost gęstości o 4%, a 5% udziału masowego HNT o około 8%. Wzrost ten wynika z wyższej gęstości wprowadzonego napełniacza, jakim jest nanorurka haloizytowa (gęstość około $2,2 \text{ g/cm}^3$) w porównaniu do materiału osnowy wytworzonej z polilaktydu;
- **twardości**, gdzie dodatek ceramiki w postaci haloizytu powoduje wzrost twardości materiału. Dodatek 1% HNT powoduje wzrost twardości o około 2,5%, a 5% HNT o około 5,5%;
- **udarności**, gdzie stwierdzono, że najwyższą udarnością charakteryzował się czysty PLA, a dodatek nanonanorurek haloizytowych powodował spadek udarności. Jest to zgodne z powszechną teorią, że wartość udarności materiałów „kruchych” jest niska, a ciągliwych duża. Dodatek ceramiki w postaci haloizytu powoduje wzrost kruchości materiału. Spadek udarności dla materiałów nanokompozytowych może być również związany z pewną niejednorodnością struktury biokompozytu. Obecność aglomeratów HNT prowadziła do osłabienia materiału ze względu na różną charakterystykę osnowy i nanorurek;
- **lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego**, gdzie stwierdzono wzrost lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego biokompozytów PLA+HNT wraz ze wzrostem zawartości nanorurek HNT. Zaobserwowano, że dodanie 1% udziału masowego HNT do osnowy PLA zwiększa lepkościowo średni ciężar cząsteczkowy o 3,5%, a dodanie 5% udziału masowego HNT o około 9% w porównaniu z niemodyfikowaną osnową PLA. Może to wynikać ze wzrostu stabilności termicznej stopu, zmniejszającej degradację termiczną w trakcie procesów kształtowania próbek do badań;
- **nasiąkliwości (chłonności) wody**, z których wnioskować można, że wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza HNT umacniającego osnowę PLA rośnie chłonność wody. Dodatek 1% udziału masowego HNT

powoduje zwiększenie chłonności wody o 60%, a dodatek 2,5% udziału masowego HNT wzmocnienia zwiększa chłonność wody, aż o trzy razy w porównaniu z materiałem osnowy. Tendencje te potwierdzają również wyniki współczynnika dyfuzji wody, co jest spowodowane przepływem kapilarnym do warstwy granicznej nanorurka/osnowa oraz prawdopodobnie zwiększeniem mikroporowatości materiału w obecności nanorurek. Wpływ na to ma również hydrofilowy charakter nanorurek. HNT charakteryzują się dużą powierzchnią rozwiniętą oraz dużym udziałem grup hydroksylowych, które przyczyniają się do szybkości wchłaniania wody. Obserwując zmianę przyrostu masy związanej z nasiąkliwością wody w czasie, można zauważyć, że dla wszystkich badanych materiałów (o dodatku 1; 2,5 oraz 5% udziału masowego HNT w osnowie) największe zmiany następują w pierwszym etapie procesu, a następnie w etapie nasycenia. Wskazuje to, że wchłanianie wody przez biokompozyty PLA jest zgodne z II prawem Ficka, określającym przewidywanie wpływu dyfuzji na zmianę stężenia lokalnego w czasie. Zatem absorpcja wody jest związana z jej szybkością dyfuzji do biokompozytów. Jest to ważna informacja z punktu widzenia technologii przetwórstwa tego typu materiału;

- **wytrzymałości na rozciąganie biokompozytów**, gdzie stwierdzono poprawę wytrzymałości na rozciąganie tylko dla biokompozytu o 1% udziału masowego HNT. Pozostałe udziały nanonapełniacza wykazały pogorszenie, co można przypisać brakowi struktury interkalowanej. Ponadto w każdym kompozycie obserwuje się niewielkie pogorszenie właściwości. Może to świadczyć o niedostatecznej dyspersji nanocząstek HNT w matrycy PLA. Obniżenie wytrzymałości może wynikać z osiagania przez aglomeraty cząstek wielkości powyżej 20 μm , które ze względu na pełnienie funkcji punktu koncentracji naprężeń, doprowadzają do szybszego zniszczenia materiału. Inną przyczyną może być zbyt duże rozproszenie nanorurek, które powodują obniżanie wytrzymałości na rozciąganie poprzez tworzenie pustych obszarów podczas pęknięcia. W przeciwieństwie do obniżenia wytrzymałości biokompozytów PLA+HNT, moduł sprężystości nie wykazuje zmian. Może to być wywołane efektem mostkowania nanorurek między mikropęknięciami;

- **wskazano technologię recyklingu** dla biokompozytów o osnowie biodegradowalnej poprzez przeprowadzenie procesu kompostowania w warunkach symulujących warunki panujące w kompostowniach przemysłowych;
- **opracowano nowatorską technologię recyklingu** organicznego dla biokompozytów o osnowie biodegradowalnej poprzez przeprowadzenie procesu kompostowania z zastosowaniem cukrów złożonych w warunkach symulujących warunki panujące w kompostowniach przemysłowych-
technologia zostanie zabezpieczona zgłoszeniem patentowym;
- **określono właściwości fizykochemiczne i strukturę biokompozytów po procesie kompostowania** w pryzmie przemysłowej (Technologia recyklingu I) i zmodyfikowanym kompostowaniu w pryzmie przemysłowej z zastosowaniem cukrów złożonych (Technologia recyklingu II) przez okres 1, 2 i 3 miesięcy, w tym:
 - **twardość biokompozytów po kompostowaniu**, gdzie zaobserwowano po 1 miesiącu (Technologia I) niewielki spadek twardości dla wszystkich kompozytów. W przypadku twardości po 3 miesiącach kompostowania można zaobserwować w przypadku biokompozytów (dla biokompozytu PLA+5%HNT) obniżenie twardości wynoszące 4,4%, a dla osnowy PLA obniżenie twardości o 4,3%. W przypadku Technologii II również nastąpiło obniżenie twardości dla wszystkich materiałów. Z przeprowadzonych badań wynika, że po 1 miesiącu dla osnowy PLA twardość spadła o około 5,6%, zaś dla biokompozytu PLA+1%HNT o około 3%. Po 2 miesiącach kompostowania twardość obniżyła się nawet o 28% dla PLA i PLA+5%HNT. Materiał po 3 miesiącach kompostowania był w stanie uniemożliwiającym wykonanie badania, co świadczy o znacznym stopniu degradacji. Zmiany twardości świadczą o tym, że dodatek nanonapełniacza mimo, że opóźnia proces rozkładu biokompozytu PLA+HNT w stosunku do osnowy polimerowej PLA, sprzyja rozpadowi osnowy polimerowej, co potwierdzają wyniki lepkościowo-średniego ciężaru cząsteczkowego zamieszczone poniżej;
 - **lepkościowo-średni ciężar cząsteczkowy**, z analizy którego wynika, że po procesie kompostowania w Technologii I wszystkie biokompozyty PLA+HNT uległy degradacji, jednak żaden z tych materiałów nie uległ

całkowitemu rozkładowi. Natomiast w Technologii II kompozyty po 3 miesiącach uległy prawie całkowitemu rozpadowi. Uzyskane dla obu technologii wyniki pozwalają opisać proces degradacji w warunkach zbliżonych do kompostowania w przyźnie przemysłowej. W przypadku wszystkich biokompozytów w pierwszym etapie kompostowania procesem odpowiedzialnym za systematyczne zmniejszanie średniego ciężaru cząsteczkowego badanych próbek jest proces hydrolizy polilaktydu, a powstałe małowczątkowe oligomery przenikają do środowiska.

W drugim etapie ulegają bioasymilacji przez obecne w tym procesie mikroorganizmy. W początkowej fazie degradacji biokompozytów, woda wnikała do matrycy PLA, prowadząc do hydrolitycznego rozerwania wiązań estrowych PLA i do szybkiego spadku średniego ciężaru cząsteczkowego. Zmniejszenie średniego ciężaru cząsteczkowego spowodowało powstanie struktur krystalicznych krótkich łańcuchów PLA, a zatem krystaliczność PLA wzrosła początkowo w pierwszym etapie, co przejawiało się w zmętnieniu próbek. Zaobserwowano, że dodatek haloizytu sprzyja zwiększeniu szybkości rozkładu osnowy polimerowej. W wyniku kompostowania przez 1 miesiąc zaobserwowano spadek lepkościowo średniego ciężaru cząsteczkowego o około 23% dla czystego PLA i około 25% dla biokompozytu zawierającego 5% udziału masowego HNT dla Technologii I oraz około 46% dla PLA i około 89% dla biokompozytu zawierającego 5% masowych HNT dla Technologii II. W wyniku tego stwierdzono największy spadek średniego ciężaru cząsteczkowego dla próbki zawierającej 5% masowych HNT kompostowanej w ciągu 3 miesięcy w Technologii II. Świadczy to o zwiększeniu efektywności procesu w wyniku dodania melasy buraczanej do procesu kompostowania;

- **ubytek masy**, gdzie wszystkie materiały wykazały czas inkubacji 30 dni, podczas, którego nastąpił proporcjonalnie niewielki spadek masy od 1 do 5% dla Technologii I oraz 15-20% dla Technologii II. Przy czym największy ubytek masy dla obu technologii wykazuje niemodyfikowany PLA. Dla Technologii I po okresie 1 miesiąca tempo rozpadu znacznie wzrosło. Rozpad PLA był bezpośrednio związany z degradacją

hydrolityczną grup estrowych, dlatego istotne jest kontrolowanie parametrów kompostowania tj. temperatury i wilgotności. Po 2 miesiącach kompostowania największą degradację wykazał nadal niemodyfikowany PLA, jednak ubytek masy wzrósł do 6% dla biokompozytu PLA+1%HNT. Po 3 miesiącach kompostowania wszystkie biokompozyty w Technologii I wykazały około 10% ubytek masy. Dla Technologii II podobnie jak w Technologii I zaobserwowano wzrost szybkości rozkładu po 30 dniach, jednakże tempo ubytku masy jest znacznie szybsze dla tej technologii. Po 2 miesiącach kompostowania kompozyty osiągają ubytek masy w granicach 40%, a po 3 miesiącach około 80%. Przy czym pomiary masy dla Technologii II po 3 miesiącach mogą być nieprecyzyjne, ze względu na duży rozpad materiału badawczego, co potwierdzają badania makroskopowe. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że udział HNT powoduje opóźnienie procesu degradacji, co objawia się mniejszą utratą masy po tym samym okresie w porównaniu do PLA, ponieważ haloizyt nie ulegał degradacji ze względu na swój nieorganiczny charakter;

- **ocenę struktury z wykorzystaniem badań makro i mikroskopowych (SEM),** gdzie zaobserwowano w wyniku badań makroskopowych, że wszystkie materiały, niezależnie od technologii, po 1 miesiącu kompostowania zmętniały, co jest związane z degradacją hydrolityczną i wzrostem kruchości materiałów. W dalszym procesie degradacji na powierzchni próbek można było zaobserwować zażółcenie i odkładanie się osadu organicznego, będącego najprawdopodobniej produktem przemiany materii. Po dwóch miesiącach kompostowania dodatkowo można zarejestrować zmiany geometrii próbek, np. widoczne zaokrąglenie krawędzi. Jednocześnie warto zauważyć, że im wyższa zawartość napełniacza HNT w biokompozycie, tym większa podatność na tworzenie się osadów. Badania z wykorzystaniem elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) potwierdziły wyraźne różnice w morfologii powierzchni biokompozytów w zależności od zawartości nanorurek w PLA. W przypadku kompozytów z 5% zawartością HNT widać istotnie wyższy wzrost kruchości materiału w stosunku do kompozytu z mniejszą ilością HNT, co ujawnia się widocznymi pęknięciami materiału. Ponadto,

czas kompostowania znacząco wpływa na proces rozkładu biokompozytów. Po 3 miesiącach nastąpił znaczny rozpad powierzchni próbki, szczególnie w przypadku kompozytu PLA+5%HNT (Rys. 5.33 f Technologia I) oraz całkowite rozproszenie w przypadku kompozytu PLA+5%HNT (Rys. 5.36 Technologia II). Dodatkowo na rysunkach 5.34 i 5.35 zaobserwowano istotne zmiany tych powierzchni dla kompozytu PLA z 5% zawartością nanorurek HNT, poddanego procesowi kompostowania, z wyraźnie zaznaczonymi efektami częściowego rozkładu biokompozytu. Z przedstawionych badań mikrostruktury wyraźnie widać, że nastąpił proces degradacji materiałów kompozytowych w procesie kompostowania w Technologii I i II. (Rys. 5.33 oraz Rys. 5.36). Zjawisko biodegradacji początkowo objawia się wzrostem kruchości materiałów, a następnie w postaci poprzecznych pęknięć, licznych rozwarstwień widocznych na powierzchni próbki, a także rozdzielnia warstwy wierzchniej od podłoża próbki (Rys. 5.34). W przypadku biokompozytów zaobserwowano powstawanie i rozprzestrzenianie się pęknięć w obecności aglomeratów lub samych nanorurek HNT (Rys. 5.35 i Rys. 5.36), co sprzyja szybszej destrukcji materiału poprzez naruszenie podłoża biokompozytu i stwarza to większą możliwość lokowania/osadzania bakterii, mikroorganizmów zawartych w glebie lub innych czynników, np. dodatku melasy buraczanej wpływającej na rozkład kompozytu oraz powodując jego rozdrobnienie, miążkość (fluidyzację). W przypadku Technologii II zaobserwowano w stosunku do Technologii I szybszą degradację w czasie, powstawanie zbryleń, osadów fluidowych i kumulacji rozwarstwień, pęknięć o charakterze kruchym, rozdziału powierzchni, szczególnie przy skupiskach nanonapełniaczy. Świadczy to o destrukcyjnym działaniu cukrów złożonych na strukturę biokompozytów polilaktydowo/haloizytowych i odrywaniu się dużych płatów materiału od podłoża.

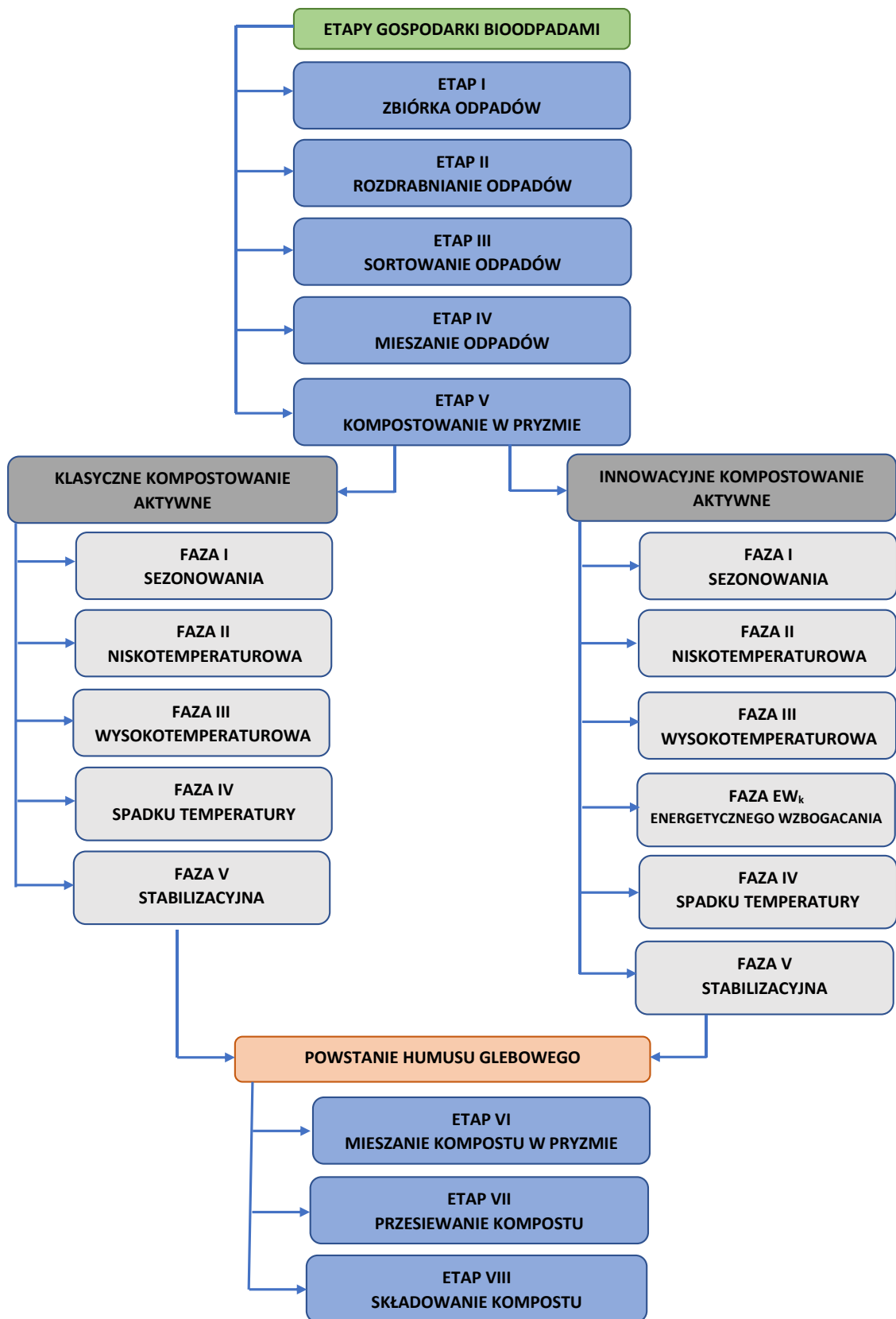
- 5) opracowanie wyników badań poprzez opis nowatorskiej metody recyklingu nanokompozytów o osnowie biodegradowalnej z wykorzystaniem kompostowania z dodatkiem cukrów złożonych, w tym określenie parametrów procesu, przedstawienie zaleceń i schematu (Rys. 6.1) postępowania.**

Nowatorska metoda kompostowania opiera się na teorii Stevensona stanowiącej, że cukry i aminokwasy, powstałe jako produkty metabolizmu mikroorganizmów glebowych, przechodzą nieenzymatyczną polimeryzację do form azotowych polimerów o barwie brązowej. Świadczy to, że w wyniku reakcji cukru ze związkiem azotowym powstaje produkt, który może ulec fragmentacji oraz dehydratacji, czyli przyspiesza rozkład. Dlatego autorka do procesu kompostowania dodała cukier złożony w postaci melasy buraczanej, która zawiera duże ilości związków azotowych i jest tanią substancją energetyczną, biodegradowalną i łatwo przyswajalną przez glebę. Oceniała jej oddziaływanie na szybkość tworzenia się biokompostu z materiałów biodegradowalnych, szczególnie polilaktydu wraz z nanorurkami haloizytowymi. Eksperyment prowadzono w oparciu o następujące etapy:

- **Zbiórkę odpadów** - w rozumieniu pozyskania i zabezpieczenia organicznych źródeł przetwórczych;
- **Rozdrabnianie** - rozumiane jako wstępne odseparowanie od siebie elementów źródeł organicznych, np. oderwanie liści z gałęzi, oddzielenie kory od miazgi właściwej, bieli, twardej drewna;
- **Sortowanie** - rozumiane jako pogrupowanie odpadów, np. na liście, trawy, mchy, porosty, ziemia, ziemia przetworzona, zrębki;
- **Mieszanie** - w rozumieniu rozrabiania i połączenia (miksowania) najczęściej z wykorzystaniem urządzeń mechanicznych części składowych mieszanki kompozytowej w określonym udziale procentowym poszczególnych komponentów. Czynności wykonywane a niezbędne przy tym etapie to: napowietrzanie, kontrola wilgotności, dodatek przyspieszaczy;
- **Kompostowanie** w pryzmie **AKTYWNE**, gdzie wyodrębniamy:
 - Faza 1 tzw. **faza sezonowania**, której celem jest ustabilizowanie wilgotności zmiksowanych składników kompostu,
 - Faza 2 tzw. **faza niskotemperaturowa**, gdzie występuje zjawisko hydrolizy i utleniania,
 - Faza 3 tzw. **faza wysokotemperaturowa**, gdzie następuje rozkład białek i złożonych węglowodanów,
 - Faza EW_K tzw. **faza energetycznego wzbogacania**, gdzie wprowadzono melasę buraczaną.

- Faza 4 tzw. **faza spadku temperatury**, gdzie następuje rozkład opornych substancji i zmniejszenie objętości przymy,
- Faza 5 tzw. **faza stabilizacyjna**, gdzie tworzy się jednorodny humus glebowy.
- **Mieszanie przymy** - rozumiane jako rozdzielenie i formowanie poszczególnych warstw humusu glebowego na przymy, skiby kompostowe;
- **Przesiewanie kompostu** - rozumiane jako separacja i segregacja wielkości frakcji kompostowych przy użyciu sit gradacyjnych;
- **Składowanie kompostu** - rozumiane jako przekazanie kompostu do użytkowania.

W etapie: kompostowania aktywnego (Rys. 6.1) wprowadzono autorskie rozwiązanie polegające na wyodrębnieniu, tzw. fazy energetycznego wzbogacenia, która opierała się na dodaniu do kompostu melasy buraczanej. Zawartość podstawowych składników w melasie buraczanej wynosiła: woda - 20%, sucha substancja - 80%, w tym: sacharoza - 50% i inne związki - 30%, w tym: cukry redukujące - 0,3%, rafinoza - 0,5%, popiół węglanowy - 8,6%, kwasy bezazotowe - 4,5%, aminokwasy - 5,5%, związki azotowe (ogółem) - 1,7%. Melasę buraczaną o temperaturze 23°C mieszało z kompostem w mechanicznym mieszalniku laboratoryjnym. W trakcie etapu zdefiniowanego jako kompostowanie aktywne zaobserwowano znaczne wahania temperatury przymy. W fazie energetycznego wzbogacenia, temperatura dochodziła nawet do 87°C. Spowodowane było to dodatkiem cukrów złożonych i w konsekwencji powstaniem reakcji egzotermicznej między składnikami kompostu. W wyniku tej reakcji nastąpiła również degradacja termiczna osnowy polimerowej PLA biokompozytu. Proces kompostowania prowadzono w średniej temperaturze 52°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), wilgotności względnej 55% i przy pH około 6,8 w czasie 1, 2 i 3 miesięcy. Przyjęto, że na jeden miesiąc przypada 30 dni.



Rys. 6.1 Algorytm postępowania podczas kompostowania w pryzmie przemysłowej z autorskim zastosowaniem cukrów złożonych w celu potwierdzenia teorii cukrowo-białkowej kondensacji (Technologia recyklingu II z zastosowaniem cukrów złożonych)

6) opracowanie wytycznych dotyczących możliwości zastosowania wytwarzanych biokompozytów w medycynie i konstrukcjach maszyn – w pracy wytworzono biokompozyty, określono wybrane właściwości fizykochemiczne i mechaniczne materiałów, wskazano wpływ cech na możliwości ich rozkładu, co jest zgodne z zasadami projektowania wyrobów użytkowych i inżynierskich o obiegu zamkniętym, zgodnie z pakietem wytycznych Komisji Europejskiej dotyczącym budowania gospodarki o obiegu zamkniętym (tzw. *circular economy*) z dnia 2 grudnia 2015 r.

Zaprezentowane w niniejszej pracy biomateriały (biokompozyty polilaktydowo/haloizytowe), które wytworzono jako alternatywne rozwiązanie dla kompozytów na bazie polimerów pochodzenia petrochemicznego mogą być wykorzystywane:

- **w zastosowaniach medycznych** jako akcesoria jednorazowe, a przede wszystkim:
 - jako pałeczki do poboru materiału fizjologicznego w badaniu na obecność wirusa COVID-19 oraz do poboru wymazowego innych wirusów, drobnoustrojów, bakterii i grzybów;
 - sączi i śliniaki jednorazowe stosowane w stomatologii;
 - nici operacyjne i elementy implantów;
 - jednorazowe kubeczki, ceraty higieniczne i pieluchy przeznaczone dla pacjentów geriatrycznych.

Wymienione zastosowania są odpowiedzią na rosnącą liczbę odpadów. Muszą one jednak spełniać „deklarację zgodności na zgodność z wymaganiami Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 17 lutego 2016 r. w sprawie wymagań zasadniczych oraz procedur oceny zgodności wyrobów medycznych (Dz. U. poz. 211) albo deklarację zgodności z wymaganiami dyrektywy 93/42/EWG lub deklarację zgodności z wymaganiami rozporządzenia (UE) 2017/745 oznakowanie znakiem CE”, co jest tematem prac prowadzonych w ramach współpracy z Pomorskim Uniwersytetem Medycznym w Szczecinie i stanowi kierunek dalszych badań autorki oraz:

- **w budowie i konstrukcjach maszyn** jako:
 - osłony maszyn i urządzeń;
 - filamenty wykorzystywane przy druku 3d (techniki przyrostowe) jako nowoczesny aplikacyjnie, wzmocniony, wyjściowy materiał konstrukcyjny;

- elementy konstrukcyjne stosowane jako wkładki tłumiące, ze względu na zastosowanie na te elementy samej osnowy PLA, a w przypadku PLA/HNT zadowalających wartości modułu sprężystości wywołanych efektem mostkowania nanorurek między mikropęknięciami, co jest tematem badań autorki we współpracy z badaczami z Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

WNIOSKI

Stwierdzono, że:

1. Jest możliwe wytworzenie biokompozytów polilaktydowo/haloizytowych (PLA/HNT) przyjaznych środowisku, których możliwy jest rozkład przez kompostowanie.
2. Proces kompostowania biokompozytów można przyspieszyć opierając się na teorii białkowo-cukrowej kondensacji.
3. W wyniku oddziaływania cukrów złożonych (melasy buraczanej) nastąpił rozkład biokompozytu o szacunkowej wartości około 90%.
4. Zastosowanie biopolimerów stanowiących alternatywę dla kompozytów o osnowie z polimerów petrochemicznych, poddanych szybkiej degradacji z zastosowaniem dodatku cukrów złożonych przyczyni się do przyspieszenia kompostowania w kompostowniach przemysłowych i ograniczenia kosztów procesu.

Zatem autorski wkład w rozwój dyscypliny inżynieria mechaniczna stanowi: wytworzenie biokompozytów polilaktydowo/haloizytowych z dodatkiem polimeru naturalnego oraz opracowanie zmodyfikowanej technologii recyklingu kompostowania w przemyśle z zastosowaniem cukrów złożonych, gdzie potwierdzono teorię cukrowo-białkowej kondensacji.

Literatura

- 1 Alexandre M., Dubois P.: *Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials*, Materials Science and Engineering: R: Reports, 28:1–63, 2000.
- 2 Aliotta L., Gigante V., Coltelli M. B., Cinelli P., Lazzeri A.: *Evaluation of Mechanical and Interfacial Properties of Bio-Composites Based on Poly(Lactic Acid) with Natural Cellulose Fibers*. International Journal of Molecular Sciences, MDPI, 2019.
- 3 Assman K.: *Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo. Część 3, Monografie – Politechnika Lubelska*, 2017.
- 4 Auras R., Harte B., Selke S.: *An overview of polylactides as packaging materials*, Macromolecular Bioscience 4, 835–864, 2004.
- 5 Averous L., Le Digabel F.: *Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers*, Carbohydrate Polymers, 66 (4), 480-493, 2006.
- 6 Bachmatiuk A.: *Badania nad technologią otrzymywania i właściwościami nanorurek węglowych*, Praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin, 2008.
- 7 Barczewski M., Mysiukiewicz O., Szulc J., Kloziński A.: *Poly(lactic acid) green composites filled with linseed cake as an agricultural waste filler. Influence of oil content within the filler on the rheological behavior*, Journal of Applied Polymer Science 136 (24), 47651, 2019.
- 8 Bieliński M., Sykutera D., Czyżewski P.: *Odporność na starzenie wybranych tworzyw polimerowych i pigmentów*, Tworzywa Sztuczne, 5, 2017.
- 9 Błędzki A. K., Seidlitz H., Goracy K., Urbaniak M., Rösch J. J.: *Recycling of carbon fiber reinforced composite polymers—review—part 1: Volume of production, recycling technologies, legislative aspects*, Polymers, MDPI, 2021.
- 10 Błędzki A., Spychaj S., Spychaj T.: *Oznaczanie mas cząsteczkowych polimerów i ich rozkładu*, Politechnika Szczecińska-Wydawnictwo Uczelniane, Szczecin 1981.
- 11 Boczowska A., Krzesiński G.: *Kompozyty i techniki ich wytwarzania*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2016.
- 12 Brautman L. J., Krock R. H.: *Composite Materials*, Academic Press, New York, 1975.

- 13 Bryll K.: *Kształtowanie wybranych właściwości użytkowych i recykling jednopolimerowych kompozytów poliestrowych*, praca doktorska, Akademia Morska w Szczecinie, Szczecin, 2017.
- 14 Burzynski M., Paszkiewicz S., Piesowicz E., Irska I., Dydek K., Boczkowska A., Wysocki S., Sieminski J.: *Comparison study of the influence of carbon and halloysite nanotubes on the preparation and rheological behaviour of linear low density polyethylene*, *Polimery*, 65(2), 2020.
- 15 Chang J.-H., An Y. U., Cho D. Giannelis E. P.: *Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II)*, *Polymer*, 44, Elsevier, 2003.
- 16 Chen Y., Geever L.M., Killion J.A., Lyons J.G., Higginbotham C.L, Devine D.M.: *Halloysite nanotube reinforced polylactic acid composite*, *Polymer Composites*, 38(10), 2166–2017, 2017.
- 17 Ciechańska D., Struszczyk H., Guzińska K., *Biosynthesis of cellulose in static conditions*, *Fibres & Textiles in Easter Europe*, 1, 59-62, 1998.
- 18 Ciszewski B., Przetakiewicz W.: *Nowoczesne materiały stosowane w technice*, WAT, Warszawa, 1989.
- 19 Clark E., Bleszynski M., Valdez F., Kumosa M.: *Recycling carbon and glass fiber polymer matrix composite waste into cementitious materials*, *Resources, Conservation and Recycling*, 155, 2020.
- 20 Clyne T.W.: *Encyclopaedia of Materials, Science and Technology, Metal Matrix Composites: Matrices and Processing*, A Mortensen (ed.), Elsevier, 2001.
- 21 Coltelli M.-B., Cinelli P., Gigante V., Aliotta L., Morganti P., Panariello L., Lazzeri A.: *Chitin Nanofibrils in Poly(Lactic Acid) (PLA) Nanocomposites: Dispersion and Thermo-Mechanical Properties*, *International Journal of Molecular Sciences* 20(3), MDPI, 2019.
- 22 Czarnecka D., Ciesielska D., Jurga J.: *The brittle-ductile transition (BDT) in recycled polymers,* "Rewas'04, *Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology: proceeding of the "Rewas'04, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology"*, Madrid, Spain, September 26-29, 2004.
- 23 Czarnecka-Komorowska D., Kostecka E., Bryll K., Gawdzińska K.: *Analysis of the decomposition using the short degradation technique of polylactic*

- acid/halloysite nanotube biocomposites*, Machine Modelling and Simulations (MMS) 2020 Conference, Tleń, 2020.
- 24 Czarnecka-Komorowska D., Mencil K.: *Modification of polyamide 6 and polyoxymethylene with [3-(2-aminoethyl) amino] propyl-heptaisobutyl-polysilsesquioxane nanoparticles*, Przemysł Chemiczny 93 (3), 392-396, 2014.
- 25 Czarnecka-Komorowska D., Sterzynski T., Maciejewski H. Dutkiewicz M.: *The effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) on morphology and mechanical properties of polyoxymethylene (POM)*, Composites Theory and Practice 12 (4), 232-236, 2012.
- 26 Czarnecka-Komorowska D., Sterzyński T., Dutkiewicz M.: *Polyhedral oligomeric silsesquioxanes as modifiers of polyoxymethylene structure*, AIP Conference Proceedings, 2015.
- 27 Czarnecka-Komorowska D., Wiszumirska K., Garbacz T.: *Films LDPE/LLDPE made from post-consumer plastics: processing, structure, mechanical properties*, Advances in Science and Technology, Research Journal, 12(3), 2018.
- 28 Czarnecka-Komorowska D., Wiszumirska K.: *Sustainability design of plastic packaging for the Circular Economy*, Polimery 65, 8–17, 2020.
- 29 Czarnecka-Komorowska D.; Bryll K., Kostecka E., Tomasik M., Piesowicz E., Gawdzińska K.: *The composting of PLA/HNT biodegradable composites as an eco-approach to the sustainability*, Bulletin of The Polish Academy of Sciences Technical Sciences, 69(2) 2021.
- 30 Czyżewski P., Bieliński M., Sykutera D., Jurek M., Ryl Ł., Gronowski M., Hoppe H.: *Secondary use of ABS co-polymer recyclates for the manufacture of structural elements in the FFF technology*, Rapid Prototyping Journal, 2018.
- 31 Dacko P., Rydz J., Sikorska W., Sobota M., Kowalczyk M.: *Kompostowanie przemysłowe materiałów otrzymanych na bazie polimerów z surowców odnawialnych*, Problemy Ekologii 12 (1), 39-42, 2008.
- 32 Directive (EU) 2019/904 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 on the reduction of the impact of certain plastic products on the environment, dostęp z dnia 02.09.2019.
- 33 Dobosz K., Matysiak A.: *Tworzywa sztuczne, Materiałoznawstwo i przetwórstwo*, Wydawnictwo szkolne i pedagogiczne, Warszawa, 1994.

- 34 Dobrzańska B., Dobrzański G., Kiełczewski D.: *Ochrona środowiska przyrodniczego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2019.
- 35 Dulebová Ľ., Spišák E., Duleba B., Greškovič F., Garbacz T.: *Characterization of mechanical and thermal properties of pp/mineral composites*, Advanced Materials Research, 1025, 2014.
- 36 Dunaj P., Berczyński S., Miądlicki K., Irska I., Niesterowicz B.: *Increasing Damping of Thin-Walled Structures Using Additively Manufactured Vibration Eliminators*, Materials, 2020.
- 37 Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/850 z dnia 30 maja 2018 r. zmieniająca dyrektywę 1999/31/WE w sprawie składowania odpadów, dostęp z dnia 10.06.2019.
- 38 Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/852 z dnia 30 maja 2018 r. zmieniająca dyrektywę 94/62/WE w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych, dostęp z dnia 10.06.2019.
- 39 Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/851 z dnia 30 maja 2018 r. zmieniająca dyrektywę 2008/98/WE w sprawie odpadów, dostęp z dnia 10.06.2019.
- 40 Farinha C. B., de Brito J., Veiga R.: *Assessment of glass fibre reinforced polymer waste reuse as filler in mortars*, Journal of Cleaner Production, vol 210, Elsevier, 2019.
- 41 Fick A.: *On Liquid Diffusion*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 10, 30–39, 1855.
- 42 Fick A.: *Ueber Diffusion (On Diffusion)*, Annalen der Physik und Chemie von J.C. Poggendorffs 94, 59–86, 1855.
- 43 Florjańczyk Z., Dębowski M., Chwojnowska E., Łokaj K., Ostrowska J.: *Polimery syntetyczne i naturalne w nowoczesnych materiałach polimerowych*, Polimery, 54, 2009.
- 44 Florjańczyk Z., Penczek S.: *Chemia polimerów*, OWPW, Warszawa, 2003.
- 45 Foltynowicz Z., Jakubiak P.: *Poli(kwas mlekowy) – biodegradowalny polimer otrzymywany z surowców roślinnych*, Polimery 47 (11-12), 769-774, 2002.
- 46 Fukushima K., Murariu M., Camino G., Dubois P.: *Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid)*, Polymer Degradation and Stability, 95, Elsevier, 2010.

- 47 Garlotta D.: *A literature review of poly(lactic acid)*, Journal of Polymers and the Environment 9, 63–84, 2001.
- 48 Gawdzinska K., Paszkiewicz S., Piesowicz E., Bryll K., Irska I., Lapis A., Sobolewska E., Kochmańska A., Slaczka W.: *Preparation and characterization of hybrid nanocomposites for dental applications*, Applied Sciences, 9(7), 2019.
- 49 Gawdzińska K., Paszkiewicz S., Piesowicz E., Bryll K., Irska I., Lapis A., Sobolewska E., Kochmańska A., Ślaczka W.: *Preparation and characterization of hybrid nanocomposites for dental applications*, Applied Sciences 9 (7), 1381, 2019.
- 50 Gil-Castell O., Badia J. D, Ingles-Mascaros S., Teruel-Juanes R., Serra A. i inni: *Poly lactide-based self-reinforced composites biodegradation: Individual and combined influence of temperature, water and compost*, Polymer Degradation and Stability, 158, 40–51, 2018.
- 51 Górecki A.: *Technologia ogólna: podstawy technologii mechanicznych*, WSiP, 2010.
- 52 Grellmann W., Seidler S.: *Polymer Testing*, Hanser Publications, Cincinnati, 2013.
- 53 Heflik W., Natkaniec-Nowak L.: *Minerały Polski*, Wydawnictwo Antykwa, 1998.
- 54 Huczko A.: *Nanorurki Węglowe. Czarne diamenty XXI wieku*, Warszawa, 2004.
- 55 Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R. E.: *Polymer–matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview*, Journal of Composite Materials, 2006.
- 56 Hyla J., Ślężiona J.: *Podstawy procesów fizykochemicznych w wybranych technologiach wytwarzania kompozytów metalicznych*, skrypt Politechniki Śląskiej, 1751, Gliwice, 1993.
- 57 Irska I., Linares A., Piesowicz E., Paszkiewicz S., Rosłaniec Z., Nogales A., Ezquerro T.A.: *Dielectric Spectroscopy of novel bio-based aliphatic-aromatic block copolymers: Poly(butylene terephthalate)-b-Poly(lactic acid)*, The European Physical Journal E 42(8), 2019.
- 58 Jałbrzykowski M., Krucińska I., Dąbrowski J.R.: *Tests of selected mechanical properties of PLA-PLA type composites*, Composites Theory and Practice 16 (2), 84-89, 2016.

- 59 Jałbrzykowski M., Obidziński S., Minarowski Ł.: *Effect of selected parameters of injection moulding on the stability of mechanical characteristics of polylactide parts aged in Sorensen fluid environment*, *Przemysł Chemiczny* 96 (9), 1869-1872, 2017.
- 60 Jenck J.F., Agterberg F., Droescher M.J.: *Products and processes for a sustainable chemical industry: a review of achievements and prospects*, *Green Chemistry* 6, 544–556, 2004.
- 61 Kaplan D.L.: *Biopolymers from renewable resources*, Springer, Heidelberg, 1998.
- 62 Kapuściński J., Puciłowski K., Wojciechowski S.: *Kompozyty podstawy projektowania i wytwarzania*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1993.
- 63 Kasaai M.R.: *Calculation of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent-temperature system using experimental reported viscometric constants data*, *Carbohydrate Polymers* 68 (3), 477-488, 2007.
- 64 Kędzierski M., Rzepka M., Kremieniewski M.: *Możliwości zastosowania nanorurek węglowych (CNTs) w technologii zaczynów cementowych*, *Nafta-Gaz* 2, 110–118, 2020.
- 65 Kozłowski M., Kozłowska A.: *Biodegradable plastics*, *Recykling i odzysk materiałów polimerowych*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2006.
- 66 Królikowski W.: *Polimerowe kompozyty konstrukcyjne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012.
- 67 Kumar R., Yakubu M.K., Anandjiwala R.D.: *Biodegradation of flax fiber reinforced poly lactic acid*, *eXPRESS Polymer Letters*, 4(7), 423–430, 2010.
- 68 Kummerer K.: *Sustainable from the very beginning: rational design of molecules by life cycle engineering as an important approach for green pharmacy and green chemistry*, *Green Chemistry* 9, 899–907, 2007.
- 69 Lau K.T., Hung P.Y., Zhu M.H., Hui D.: *Properties of natural fibre composites for structural engineering applications*, *Composites Part B: Engineering* 136, 222–233, Elsevier, 2018.

- 70 Lautenschläger K. H., Schröter W., Wanninger A.: *Nowoczesne kompendium chemii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
- 71 Li W.C., Tse H.F., Fok L.: *Plastic waste in the marine environment: a review of sources, occurrence and effects*, Science of the Total Environment 566-567, 333–349, 2016.
- 72 Liu M.X., Zhang Y., Zhou C.R.: *Nanocomposites of halloysite and polylactide*, Applied Clay Science, 75-76, 52-59, 2013.
- 73 Luo Y.B., Li, W.D., Wang X.L., Xu D.Y., Wang Y.Z.: *Preparation and properties of nanocomposites based on poly (lactic acid) and functionalized TiO₂*, Acta Materialia 57 (11), 3182–3191, 2009.
- 74 Łakomy P., Kwaśna H.: *Atlas hub*, Multico Oficyna Wydawnicza, Warszawa, 2008.
- 75 Macko M., Mroziński A., Flizikowski J.: *Design and utility of specialist comminution set-up for plastics and organic materials*. In: Conference Proceedings: International Mechanical Engineering Congress and Exposition, ASME 2011 (3), 397-402. IMECE, USA, 2011.
- 76 Malina D., Sobczak-Kupiec A., Kowalski Z.: *Nanocząstki srebra – przegląd chemicznych metod syntezy*, Czasopismo Techniczne Chemia, 107, 2010.
- 77 Mathew A.P., Oksman K., Sain M.: *Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC)*, Journal of Applied Polymer Science, 97(5), 2014–2025, 2005.
- 78 Michael F.M., Khalid M., Walvekar R., Ratnam C.T., Ramarad S., Siddiqui H., Hoque M.E.: *Effect of nanofillers on the physico-mechanical properties of load bearing bone implants*, Materials Science and Engineering: C 67, 792–806, 2016.
- 79 Montava-Jorda S., Chacon V., Lascano D., Sanchez-Nacher L., Montanes N.: *Manufacturing and characterization of functionalized aliphatic polyester from poly(lactic acid) with halloysite nanotubes*, Polymers 11(8), 1314, 2019.
- 80 Murariu M., Dechief A. L., Bonnaud L., Paint Y., Gallos A., Fontaine G., Bourbigot S., Dubois P.: *The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite*, Polymer Degradation and Stability, 95, Elsevier, 2010.

- 81 Murariu M., Dechief A.L., Paint Y., Peeterbroeck S., Bonnaud L., Dubois P.: *Poly(lactide (PLA)-halloysite nanocomposites: production, morphology and key-properties*, Journal of Polymers and the Environment, 20(4), 932–943, 2012.
- 82 Navarro C. A., Kedzie E. A., Ma Y., Michael K. H., Nutt S. R., Williams T. J.: *Mechanism and Catalysis of Oxidative Degradation of Fiber-Reinforced Epoxy Composites*, Topics in Catalysis 61(7–8), 704–709, 2018.
- 83 Ochelski S.: *Metody doświadczalne mechaniki kompozytów konstrukcyjnych*, WNT, Warszawa, 2004.
- 84 Ohji T.: *Fracture behaviour of ceramic based nanocomposites*, Key Engineering Materials, TransTech Publications, Switzerland, 1999.
- 85 Ohkita T., Lee S.H.: *Thermal degradation and biodegradability of poly(lactic acid)/corn starch biocomposites*, Journal of Applied Polymer Science 100, 3009–3017, 2006.
- 86 Oliveux G., Dandy L.O., Leeke G.A.: *Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties*, Progress in Materials Science 72, 61-99, 2015.
- 87 Pampuch R., Stobierski L., Lis J.: *Niektóre kierunki rozwoju ceramicznych materiałów konstrukcyjnych*, Materiały XLVII Konferencji Naukowej Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN, Opole-Krynica, 2001.
- 88 Phatak U. P., Pashankar D. S.: *Role of polyethylene glycol in childhood constipation*, Clinical Pediatrics, 53(10), 2014.
- 89 Pimenta S., Pinho S. T.: *Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook*, Waste Management 31(2) 378–392, 2011.
- 90 Pink M., Wojnarowska M.: *Biogospodarka. Wybrane Aspekty*, Difin, 2020.
- 91 PN-EN 1321:2000, ISO17639
- 92 PN-EN ISO 1183-1:2004. Plastics-Methods for determining the density of non-cellular plastics. Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method. dostęp z dnia 27.10.2020 r.
- 93 PN-EN ISO 179:2010. Plastics – Determination of Charpy impact properties - Part 1: Non-instrumented impact test. dostęp z dnia 28.10.2020 r.
- 94 PN-EN ISO 62:2008. Plastics – Determination of water absorption. dostęp z dnia 29.10.2020 r.

- 95 PN-EN ISO 868. Plastics and ebonite - Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness). dostęp z dnia 29.10.2020 r.
- 96 Pramanik N., De J., Basu R. K. Rath T.m Kundu P. P.: *Fabrication of magnetite nanoparticle doped reduced graphene oxide grafted polyhydroxyalkanoate nanocomposites for tissue engineering application*, RSC Advances, 52, 2016.
- 97 Pramanik S., Pankaj D.: *Metal-Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites*, Nanomaterials and Polymer Nanocomposites, 2019.
- 98 Prashantha K., Lecouvet B., Sclavons M., Lacrampe M.F, Krawczak P.: *Poly(lactic acid)/halloysite nanotubes nanocomposites: Structure, thermal, and mechanical properties as a function of halloysite treatment*, Journal of Applied Polymer Science, 128(3), 1895–1903, 2013.
- 99 Prashantha K., Rashmi B. J.: *Effect of chain extender on structural and mechanical properties of poly(butylene succinate-co-adipate)/halloysite nanotube bionanocomposites*, SPE Polymers, 1 (2), 101–112, 2020.
- 100 Qiao X., Na M., Gao P., Sun K.: *Halloysite nanotubes reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposite films with different filler concentration and modification*, Polymer Testing, 57,133–140, 2017.
- 101 Rabek J. F.: Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze i zastosowania, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013.
- 102 Rhim J.W., Park H.M., Ha C.S.: *Bio-nanocomposites for food packaging applications*, Progress in Polymer Science 38 (10–11), 1629–1652, 2013.
- 103 Righetti M. C., Cinelli P., Mallegni N., Massa C. A., Bronco S., Stähler A., Lazzeri A.: *Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of Biocomposites Made of Poly(lactic acid) and Potato Pulp Powder*, International Journal of Molecular Sciences, 20(3), MDPI, 2019.
- 104 Rudnik T., Stobierski L., Lis J.: *Naprężenia cieplne pierwszego rodzaju w spiekanych tworzywach ceramicznych*, Prace Komisji Nauk Ceramicznych O/PAN, Ceramika, Kraków, 2000.
- 105 Russo P., Cammarano S., Bilotti E., Peijs T., Cerruti P., Acierno D.: *Physical properties of poly lactic acid/clay nanocomposite films: Effect of filler content and annealing treatment*, Journal of Applied Polymer Science, 131(2), 39798, 2014.
- 106 Rydz J., Sikorska W., Kyulavska M., Christova D.: *Polyester-Based (Bio)degradable Polymers as Environmentally Friendly Materials for*

- Sustainable Development*, International Journal of Molecular Sciences 16 (1), 564-596, 2015.
- 107 Sabatini V., Taroni T., Rampazzo R., Bompieri M., Maghioni D., Meroni D., Ortenzi M.A. Ardizzone S.: *PA6 and Halloysite Nanotubes Composites with Improved Hydrothermal Ageing Resistance: Role of Filler Physicochemical Properties, Functionalization and Dispersion Technique*, Polymers (Basel), 12 (1), 211, 2020.
- 108 Saeidlou S., Huneault M.A., Li H., Park C.B.: *Poly(lactic acid) crystallization*, Progress in Polymer Science, 37(12), 1657–1677, 2012.
- 109 Sakiewicz, P., Lutyński, M., Sołtys, J., Pytliński, A.: Purification of halloysite by magnetic separation, Physicochemical Problems Mineral Processing, 52 (2), 991-1001, 2016.
- 110 Sanyang M.L., Jawaid M. (eds.): *Bio-based Polymers and Nanocomposites. Preparation, Processing, Properties & Performance*, Springer Nature Switzerland AG, Szwajcaria, 2019.
- 111 Saveyn H., Eder P.: *Kryteria end-of-waste dla odpadów biodegradowalnych poddawanych obróbce biologicznej (kompost i fermentat): Propozycje techniczne*, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2014.
- 112 Shady F., Anderson D.G., Langer R.: *Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review*, Advanced Drug Delivery Reviews 107, 367-392, 2016.
- 113 Sikorska W., Musioł M., Rydz J., Kowalczyk M., Adamus G.: *Kompostowanie przemysłowe jako metoda zagospodarowania odpadów z materiałów poliestrowych otrzymywanych z surowców odnawialnych*, Polimery 11-12, 818-827, 2019.
- 114 Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M., Ueda K.: *Poly lactide-layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material*, Nano Letters 2, 2002.
- 115 Sionkowska A., Lewandowska K.: *Biopolimery*, Materiały dydaktyczne (WCH), 2016.
- 116 Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Rosa M.D.: *Biodegradable polymers for food packaging: a review*, Trends in Food Science & Technology, 19(12), 634-643, 2008.

- 117 Skorek R.: *Nanorurki węglowe jako nowy sorbent w zagęszczaniu i oznaczaniu pierwiastków śladowych techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej*, Rozprawa doktorska, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, 2012.
- 118 Solomon O.F., Gotesman B.S.: *Die Makromolulare Chemie*, 104, 177–184, 1967.
- 119 Song J. H., Murphy R. J., Narayan R., Davies G. B. H.: *Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics*, Philosophical Transactions of the Royal Society B. Biological Sciences, 364 (1526), 2127–2139 2009.
- 120 Stevenson F. J.: *Organic Forms of Soil Nitrogen*, Agronomy Monographs, 1982.
- 121 Stevenson, F.J., 1982. Extraction, fraction and general chemical composition of soil organic matter. In Stevenson FJ, editor. Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. John Wiley and Sons, New York, 1982.
- 122 Surma-Ślusarska B., Danielewicz D.: *Rozpuszczalność różnych rodzajów celulozy w cieczach jonowych*, Prace Naukowo-Badawcze (68), 2012.
- 123 Sykutera D., Bieliński M.: *Poprawa efektywności procesów recyklingu mechanicznego termoplastów o strukturze porowatej*, Polimery 64, 11-12, 2019.
- 124 Szczygielska A., Kijeński J.: *Zastosowanie haloizytu jako napelnacza do modyfikacji polipropylenu. Część II. Badania właściwości otrzymanych kompozytów PP z HNT*, Kompozyty 10, 2010.
- 125 Szewczyk P.: *Kompostowanie/stabilizacja tlenowa*, Przegląd Komunalny 4, 45-48, 2016.
- 126 Szlecht A., Schroeder G.: *Zastosowanie nanotechnologii w kosmetologii*, praca zbiorowa pod redakcją Schroedera G., *Nanotechnologia, kosmetyki, chemia supramolekularna*, Wydawnictwo Cursiva, 2010.
- 127 Szlezyngier W., Brzozowski Z.: *Tworzywa sztuczne Tom 1-3*, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów, 2013.
- 128 Taraghi I., Paszkiewicz S., Grebowicz J., Fereidoon A., Rosłaniec Z.: *Nanocomposites of Polymeric Biomaterials Containing Carbonate Groups: An Overview*, Macromolecular. Materials and Engineering 302(10) 2017.
- 129 Terranova M. L., Sessa V., Rossi M.: *The World of Carbon Nanotubes: An Overview of CVD Growth Methodologies*, Chemical Vapor Deposition, 2006.
- 130 Thomason J.L., Vlugg M.A.: *Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 4. Impact properties*, Composites Part A, 28A, 277-288, 1997.

- 131 Urayama H., Kanamori T., Kimura Y.: *Properties and biodegradability of polymer blends of poly(l-lactide)s with different optical purity of the lactate units*, *Macromolecular Materials and Engineering* 287 (2), 116–121, 2002.
- 132 Urbaniak-Domagala, W.: *Electrical Properties of Polylactides*, In: Conference Proceedings: Journal of Electrostatics 2013, pp. 177-602. Elsevier, Budapest, 2013.
- 133 Utekar S., Suriya V. K., More N., Rao A.: *Comprehensive study of recycling of thermosetting polymer composites – Driving force, challenges and methods*, *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, 2021.
- 134 Vaisman L., Wagner H. D., Marom G.: *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes*, *Advances in Colloid Interface Science*, 128-130, Elsevier, 2006.
- 135 Waksman S.A.: *Humus*, Williams and Wilkins. Baltimore, 1932.
- 136 Weiner J. M.: *Biogeochemia*, Materiały dydaktyczne UJ, kurs Ekologia dla Biotechnologii, wyd. www.eko.uj.edu.pl.
- 137 Whiteley K. S., Heggs T. G., Koch H., Mawer R. L., Immel W.: *Polyolefins*, *Ullmann's Encyclopedia of Chemical Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 2000.
- 138 Wojnowska-Baryła I., Kulikowska D., Bernat K.: *Effect of Bio-Based Products on Waste Management*, *Sustainability* 12 (5), 2088, 2020.
- 139 Wojtkun F., Sotuccew J.P.: *Materiały specjalnego przeznaczenia*, Politechnika Rzeszowska, Monografia nr 36, Radom, 1998.
- 140 Yang Y., Boom R., Irion B., Heerden D.-J., Kuiper, P.: *Recycling of composite materials*, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 51, 53-68, 2012.
- 141 Zhao Y., Liu B., Bi H., Yang J., Li W., Liang H., Liang Y., Jia Z., Shi S., Chen M.: *The Degradation Properties of MgO Whiskers/PLLA Composite In Vitro*, *International Journal of Molecular Sciences*, 19(9), 2018.
- 142 Zubkiewicz A., Szymczyk A., Paszkiewicz S., Jedrzejewski R., Piesowicz E. Sieminski J.: *Ethylene vinyl acetate copolymer/halloysite nanotubes nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties*, *Journal of Applied Polymer Science* 137(38), 49135, 2020.

Źródła internetowe:

- 143 <http://ekodolina.pl/o-eko-dolinie/instalacje-zakladu-technologie/kompostownia-pryzmowa/>, dostęp z dnia 02.04.2021.
- 144 <http://karnet.up.wroc.pl/~weber/powstaw1.htm>, dostęp z dnia 02.04.2021.
- 145 <http://maf-compostingsystems.de/how-does-maf-work/>, dostęp z dnia 02.04.2021.
- 146 <http://nanofiber.pl/pl/wlokno-weglowe/>, dostęp z dnia 31.03.2021.
- 147 http://pl.swewe.net/word_show.htm/?1712735_1&Haloizyt, dostęp z dnia 31.03.2021.
- 148 <http://www.mpgososnowiec.pl/>
- 149 <http://www.mpgososnowiec.pl/dla-mieszkanow/ekokompost-sosnowiecki/>, dostęp z dnia 02.04.2021.
- 150 <http://www.tworzywa.pwr.wroc.pl/pl/dydaktyka/identyfikacja-tworzyw>, Identyfikacja tworzyw, dostęp z dnia 17.06.2020.
- 151 <https://agrex-eco.pl/wp-content/uploads/2014/04/Kompostowanie.pdf>, dostęp z dnia 02.04.2021.
- 152 <https://alebank.pl/forum-ekonomiczne-w-krynicy-2019-pge-i-pkn-orlen-podpisaly-list-intencyjny-ws-wspolpracy-w-morskiej-energetyce-wiatrowej/?id=296842&catid=27735&cat2id=25928>, dostęp z dnia 31.03.2021.
- 153 <https://cng-lng.pl/bank-wiedzy-cng-lng-pl/Zbiorniki-kompozytowe-CNG-firmy-Stako,artykul,113.html>, dostęp z dnia 31.03.2021.
- 154 <https://dziennikpolski24.pl/dla-rolnictwa-i-ogrodnictwa/ar/c3-1628386>, dostęp z dnia 02.04.2021.
- 155 <https://ekotechnologie.org/5-kom.html>, dostęp z dnia 02.04.2021.
- 156 <https://inzynieria.com/inzbezwypokowa/cipp/artykuly/58261,rodzaje-wlokien-szklanych-i-ich-zastosowanie-w-wykladzinach-cipp,jak-powstaje-wlokno-szklane>, dostęp z dnia 25.03.2021.
- 157 <https://mpo.krakow.pl/pl/mpo/instalacje/kompostownia>, dostęp z dnia 02.04.2021.
- 158 <https://murator-dom.pl/ogrod/aranzacja-ogrodu/ziemia-do-ogrodu-co-zrobic-z-humusem-przy-budowie-domu-aa-UPEQ-S3NL-eQ8g.html>, dostęp z dnia 02.04.2021.

- 159 <https://naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news%2C413289%2Cnowe-szanse-dla-nanorurek-polski-przepis-na-plachty-z-nanomaterialu.html>
- 160 <https://podkowa.eu/pl/p/Weglan-wapnia-%E2%80%94-CaCo3-98-1000-g/606>, dostęp z dnia 31.03.2021.
- 161 <https://profitechnika.pl/articles/agrotechnika/przemiany-azotu-w-glebie-a-jego-dostepnosc-dla-roslin/>, dostęp z dnia 02.04.2021.
- 162 https://wimim.zut.edu.pl/fileadmin/pliki/users/246/wydzial-hab/2016/Kuciel_S_Autoreferat.pdf, dostęp z dnia 02.04.2021.
- 163 https://wszczecinie.pl/aktualnosci,puchar_polski_dla_zeglarzy_akademii_morskiej_w_szczecinie,id-22302.html dostęp z dnia 31.03.2021.
- 164 <https://www.castorama.pl/wlokno-szklane-wlasciwosci-i-zastosowanie-ins-1088998.html>, dostęp z dnia 02.04.2021.
- 165 <https://www.encyklopedialesna.pl/haslo/humifikacja-glebowej-materii-organicznej/>, dostęp z dnia 02.04.2021.
- 166 <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20181212STO21610/odpady-z-tworzyw-sztucznych-i-recykling-w-ue-fakty-i-liczby>, Aktualności Parlament Europejski Homepage, dostęp z dnia 28.07.2020
- 167 <https://www.medonet.pl/zdrowie,lignina---opis--zastosowanie--cena,artykul,1728731.html>, dostęp z dnia 02.04.2021.
- 168 <https://www.plastech.pl/wiadomosci/Polimery-biodegradowalne-pochodzenia-naturalnego-11244?p=3>, dostęp z dnia 02.04.2021.
- 169 <https://www.plastech.pl/wiadomosci/Znaczenie-i-zastosowanie-kompozytow-o-osnowie-polimerowej-2541>, Znaczenie i zastosowanie kompozytów o osnowie polimerowej, dostęp z dnia 17.06.2020.
- 170 <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/685445?lang=pl®ion=PL>, Sigma-Aldrich, dostęp z dnia 23.10.2020.
- 171 <https://www.wwf.pl/aktualnosci/obieg-zamkniety-wymaga-wspolpracy-na-okraglo>, dostęp z dnia 31.03.2021.
- 172 <https://zut.com.pl/spolka/elementy-instalacji/kompostownia//>, dostęp z dnia 02.04.2021.

Spis rysunków

RYS. 1.1 PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH: A) JACHTY, B) ZBIORNIK KOMPOZYTOWY CNG, C) ELEMENTY ELEKTROWNI WIATROWYCH [152, 153, 163]	11
RYS. 1.2 WIDOK WŁÓKNA SZKLANEGO [164]	15
RYS. 1.3 WIDOK WŁÓKIEN WĘGLOWYCH [146].....	16
RYS. 1.4 WIDOK CZĄSTEK WZMACNIAJĄCYCH WĘGLANU WAPNIA [160].....	17
RYS. 1.5 WIDOK MODELU NANORURKI WĘGLOWEJ: A) JEDNOŚCIENNEJ, B) DWUŚCIENNEJ [117], C) WIELOŚCIENNEJ NANORURKI WĘGLOWEJ [129], D) MIKROSTRUKTURA SEM [117].....	19
RYS. 1.6 WIDOK: A) NANONAPEŁNIACZA HALOIZYTOWEGO-MAKRO [147], B) MIKROSTRUKTURA SEM [OPRACOWANIE WŁASNE]	20
RYS. 1.7 SCHEMAT TWORZENIA NANOCZĄSTECZEK SREBRA NA DRODZE REDUKCJI CHEMICZNEJ [OPRACOWANIE WŁASNE NA PODSTAWIE 76]	21
RYS. 2.1 SZYBKOŚĆ ROZKŁADANIA ŁADUNKÓW ELEKTRYCZNOŚCI STATYCZNEJ Z RÓŻNYCH TWORZYW M.IN. PS-1, PMMA-2, PE-3, CAB-4, CA-5 [33]	28
RYS. 2.2 KWASOWA HYDROLIZA SKROBI [115].....	29
RYS. 2.3 HYDROLIZA ENZYMATYCZNA SKROBI DO KWASU MLEKOWEGO [168].....	30
RYS. 2.4 SUROWIEC PRZEZNACZONY DO KOMPOSTOWANIA [149]	33
RYS. 2.5 SPOSÓB DOWOZU MATERIAŁU BIODEGRADOWALNEGO DO KOMPOSTOWNI A) [157] I JEGO SEGREGACJA B) [154]	34
RYS. 2.6 SCHEMAT OBRAZUJĄCY DWA RÓŻNE (ZAMKNIĘTY SYSTEM KOMPOSTOWANIA I KOMPOSTOWANIE W PRYZMIE) SYSTEMY KOMPOSTOWANIA [151]	34
RYS. 2.7 SYSTEM Z REAKTOREM KOMPOSTUJĄCYM [155].....	36
RYS. 2.8 KONTENERY TYPU ZAMKNIĘTEGO, W KTÓRYCH ZNAJDUJE SIĘ MATERIAŁ ORGANICZNY PRZERABIANY NA KOMPOST [157]	36
RYS. 2.9 SYSTEM Z KOMPOSTOWANIEM TUNELOWYM [155]	37
RYS. 2.10 ZBIORNIK Z BETONU, ŻELBETU I STALI, W KTÓRYM ZNAJDUJE SIĘ KOMPOST [172].....	37
RYS. 2.11 SYSTEM Z KOMPOSTOWANIEM REAKTOROWYM [155]	38
RYS. 2.12 BETONOWE PŁACE Z SUROWCEM ORGANICZNYM PRZEZNACZONYM DO BIODEGRADACJI A) [143] I B) [148], KSZTAŁTOWANYM W PRYZMY C) [151]	39
RYS. 2.13 UKŁAD AUTOMATYCZNEGO NAPOWIETRZANIA PRYZM [145]	40

RYS. 2.14 DOJRZEWANIE INTENSYWNE W PRYZMACH POD PRZYKRYCIEM [148]	40
RYS. 2.15 KOMPOST POWSTAŁY W KOMPOSTOWNIACH OTWARTYCH-PRYZMACH [145]..	41
RYS. 2.16 PROCESY PRZEMIAN MATERII ORGANICZNEJ [144]	42
RYS. 2.17 POWSTAWANIE SUBSTANCJI PRZY TWORZENIU SIĘ HUMUSU [121]	43
RYS. 2.18 TEORIA LIGNINOWA WG WAKSMANA [135].....	44
RYS. 2.19 TEORIA POLIFENOLI WG FLAIGA I WG KONONOWA [121]	46
RYS. 2.20 SCHEMAT TEORII CUKROWO-BIAŁKOWEJ KONDENSACJI WEDŁUG STEVENSONA [121].....	47
RYS. 4.1 STANOWISKO DO BADANIA GĘSTOŚCI	54
RYS. 4.2 STANOWISKO DO BADANIA NASIĄKLIWOŚCI (CHŁONNOŚCI) MATERIAŁU.....	55
RYS. 4.3 TWARDOŚCIOMIERZ SHORE’A	58
RYS. 4.4 PRZYKŁADOWE PRÓBKI WYKORZYSTANE DO BADAŃ.....	61
RYS. 4.5 SCHEMAT PROCESU WYTWARZANIA BIOKOMPOZYTU PLA/HNT Z WYKORZYSTANIEM POLIMERU NATURALNEGO ŻELATYNY.....	62
RYS. 4.6 OGÓLNY SCHEMAT PROCESU KOMPOSTOWANIA	63
RYS. 4.7 SCHEMAT KOMPOSTOWANIA BIOKOMPOZYTÓW – TECHNOLOGIA I	65
RYS. 4.8 WIDOK: A) PRZYGOTOWANEGO KOMPOSTU, B) PRÓBKI BIOKOMPOZYTÓW W KOMPOŚCIE	66
RYS. 4.9 WIDOK PRÓBEK W KOMPOŚCIE W INKUBATORZE LABORATORYJNYM - KOMPOSTOWANIE W PRYZMIE.....	66
RYS. 4.10 PARAMETRY PROCESU KOMPOSTOWANIA – TECHNOLOGIA I.....	66
RYS. 4.11 KRZYWE ZMIANY TEMPERATURY I WILGOTNOŚCI PODCZAS PROCESU KOMPOSTOWANIA – TECHNOLOGIA I.....	67
RYS. 4.12 CUKIER ZŁOŻONY (MELASA BURACZANA) WYKORZYSTYWANY W CELU MODYFIKACJI KOMPOSTU - PRZYGOTOWANA PRZED PROCESEM APLIKACYJNYM	67
RYS. 4.13 SCHEMAT AUTORSKIEJ TECHNOLOGII RECYKLINGU (KOMPOSTOWANIA Z DODATKIEM CUKRÓW ZŁOŻONYCH) – TECHNOLOGIA II	68
RYS. 4.14 WIDOK PRZYGOTOWANEGO KOMPOSTU WRAZ Z DODATKIEM CUKRÓW ZŁOŻONYCH (MELASA BURACZANA) I PRÓBEK W KOMPOŚCIE	70
RYS. 4.15 WIDOK PRÓBEK W KOMPOŚCIE, W INKUBATORZE LABORATORYJNYM- KOMPOSTOWANIE W PRYZMIE WRAZ Z DODATKIEM CUKRÓW PROSTYCH (MELASA BURACZANA)	71
RYS. 4.16 PARAMETRY PROCESU KOMPOSTOWANIA – TECHNOLOGIA II.....	71

RYS. 4.17 KRZYWE ZMIANY TEMPERATURY I WILGOTNOŚCI W TRAKCIE PROCESU KOMPOSTOWANIA – TECHNOLOGIA II.....	71
RYS. 5.1 TERMOGRAM DSC BADANYCH MATERIAŁÓW: PLA ORAZ BIOKOMPOZYTÓW PLA/HNT O RÓŻNYM UDZIALE HNT	73
RYS. 5.2 ZALEŻNOŚĆ LEPKOŚCIOWO ŚREDNIEGO CIĘŻARU CZĄSTECZKOWEGO OD PROCENTOWEGO UDZIAŁU HNT W BIOKOMPOZYCIE	75
RYS. 5.3 ZALEŻNOŚĆ GĘSTOŚCI PLA OD PROCENTOWEGO UDZIAŁU HNT W BIOKOMPOZYCIE	76
RYS. 5.4 CHŁONNOŚĆ WODY DESTYLOWANEJ PLA I BIOKOMPOZYTÓW Z RÓŻNĄ ZAWARTOŚCIĄ HNT	77
RYS. 5.5 CHŁONNOŚĆ WODY SŁODKIEJ PLA I BIOKOMPOZYTÓW Z RÓŻNĄ ZAWARTOŚCIĄ HNT	77
RYS. 5.6 CHŁONNOŚĆ WODY SŁONEJ PLA I BIOKOMPOZYTÓW Z RÓŻNĄ ZAWARTOŚCIĄ HNT	78
RYS. 5.7 WSPÓLCZYNNIK DYFUZJI WODY PLA I JEGO BIOKOMPOZYTÓW Z RÓŻNĄ ZAWARTOŚCIĄ HNT	78
RYS. 5.8 PORÓWNANIE PRZYROSTU MASY W CZASIE DLA OZNACZANIA NASIĄKLIWOŚCI W WODZIE DESTYLOWANEJ PLA I JEGO BIOKOMPOZYTÓW Z RÓŻNĄ ZAWARTOŚCIĄ HNT	79
RYS. 5.9 ZDJĘCIE MIKROSKOPOWE POWIERZCHNI PRZYKŁADOWEJ BIOKOMPOZYTU PLA+2,5% HNT PRZED (A) I PO (B) BADANIU CHŁONNOŚCI WODY	80
RYS. 5.10 PORÓWNANIE UBYTKU MASY PLA I JEGO BIOKOMPOZYTÓW Z RÓŻNĄ ZAWARTOŚCIĄ HNT W PRÓBIE NASIĄKLIWOŚCI	80
RYS. 5.11 PORÓWNANIE TWARDOŚCI PLA I JEGO BIOKOMPOZYTÓW Z RÓŻNĄ ZAWARTOŚCIĄ HNT	81
RYS. 5.12 WYNIKI UDARNOŚCI PLA I JEGO BIOKOMPOZYTÓW Z RÓŻNĄ ZAWARTOŚCIĄ HNT	82
RYS. 5.13 WYNIKI MODUŁU YOUNGA PLA I JEGO BIOKOMPOZYTÓW Z RÓŻNĄ ZAWARTOŚCIĄ HNT	83
RYS. 5.14 WYTRZYMAŁOŚĆ NA ROZCIĄGANIE PLA I JEGO BIOKOMPOZYTÓW Z RÓŻNĄ ZAWARTOŚCIĄ HNT	83
RYS. 5.15 KRZYWE NAPRĘŻENIE-ODKSZTAŁCENIE PLA, PLA+1%HNT, PLA+2,5%HNT, PLA+5%HNT	84

RYS. 5.16 WYNIKI WYDŁUŻENIA ZRYWAJĄCEGO PLA I JEGO BIOKOMPOZYTÓW Z RÓŻNĄ ZAWARTOŚCIĄ HNT	84
RYS. 5.17 WYNIKI POMIARÓW TWARDOŚCI PRZED I PO PROCESIE KOMPOSTOWANIA – TECHNOLOGIA I.....	86
RYS. 5.18 WYNIKI POMIARÓW TWARDOŚCI PRZED I PO PROCESIE KOMPOSTOWANIA- TECHNOLOGIA II.....	86
RYS. 5.19 UBYTEK MASY W CZASIE, BADANYCH MATERIAŁÓW PO PROCESIE KOMPOSTOWANIA-TECHNOLOGIA I	87
RYS. 5.20 UBYTEK MASY W CZASIE, BADANYCH MATERIAŁÓW PO PROCESIE KOMPOSTOWANIA-TECHNOLOGIA II	88
RYS. 5.21 PORÓWNANIE ŚREDNIEGO CIĘŻARU CZĄSTECZKOWEGO PLA I JEGO BIOKOMPOZYTÓW PRZED I PO KOMPOSTOWANIU-TECHNOLOGIA I.....	89
RYS. 5.22 PORÓWNANIE ŚREDNIEGO CIĘŻARU CZĄSTECZKOWEGO PLA I JEGO BIOKOMPOZYTÓW PRZED I PO KOMPOSTOWANIU-TECHNOLOGIA II Z ZASTOSOWANIEM CUKRÓW ZŁOŻONYCH.....	90
RYS. 5.23 WIDOK MAKROSKOPOWY PRÓBEK PLA I JEGO BIOKOMPOZYTÓW Z HNT PRZED (A) I PO PROCESIE 3-MIESIĘCZNEGO KOMPOSTOWANIA: TECHNOLOGIA I (B) TECHNOLOGIA II (C)	91
RYS. 5.24 WIDOK MAKROSKOPOWY PRÓBKI PRZED BADANIEM ORAZ PO 1, 2 I 3 MIESIĄCACH KOMPOSTOWANIA-TECHNOLOGIA I. PLA I PLA-I (A); PLA+1% HNT I PLA+1% HNT-I(B); PLA+2,5% HNT I PLA+2,5% HNT-I (C); PLA+5% HNT I PLA+5% HNT-I (D);	92
RYS. 5.25 WIDOK MAKROSKOPOWY PRÓBKI PRZED BADANIEM ORAZ PO 1, 2 I 3 MIESIĄCACH KOMPOSTOWANIA-TECHNOLOGIA II. PLA I PLA-II (A); PLA+1% HNT I PLA+1% HNT-II(B); PLA+2,5% HNT I PLA+2,5% HNT-II (C); PLA+5% HNT I PLA+5% HNT-II (D);	93
RYS. 5.26 MAKROSKOPOWY OBRAZ POWIERZCHNI BIOKOMPOZYTU PLA+5% HNT-I PO 3 MIESIĄCACH KOMPOSTOWANIA Z WIDOCZNYM ŻÓŁKNIĘCIEM I SEDYMENTACJĄ ORGANICZNĄ	94
RYS. 5.27 MAKROSKOPOWY OBRAZ OSNOWY PLA: A) PRZED KOMPOSTOWANIEM, B) PO 2 MIESIĄCACH KOMPOSTOWANIA Z WIDOCZNYMI ZMIANAMI GEOMETRII	94
RYS. 5.28 FRAKCJONOWANIE NA SITACH KOMPOSTU PO TECHNOLOGII II.....	95

RYS. 5.29 PRZYKŁADOWY WIDOK MAKROSKOPOWY BIOKOMPOSTU TECHNOLOGIA II PO FRAKCJONOWANIU. FRAKCJA: A) POWYŻEJ 1 MM, B) POWYŻEJ 0,6 MM, C) POWYŻEJ 0,3 MM, D) POWYŻEJ 0,15 MM.....	95
RYS. 5.30 PRZYKŁADOWY WIDOK BIOKOMPOZYTU O WIELKOŚCI FRAKCJI: A) POWYŻEJ 0,6 MM, B) POWYŻEJ 0,15 MM.....	96
RYS. 5.31 MORFOLOGIA OSNOWY PLA: A) PRZED KOMPOSTOWANIEM, B) PO 3 MIESIĄCACH KOMPOSTOWANIA, SEM	96
RYS. 5.32 MORFOLOGIA BIOKOMPOZYTU PLA+5%HNT: A) PRZED KOMPOSTOWANIEM, B) PO 3 MIESIĄCACH KOMPOSTOWANIA, SEM.....	97
RYS. 5.33 MORFOLOGIA BIOKOMPOZYTÓW PLA+1%HNT (A-C) I PLA+5%HNT (D-F) PO 1, 2, 3 MIESIĄCACH KOMPOSTOWANIA, TECHNOLOGIA I, TECHNIKĄ SEM....	97
RYS. 5.34 OBRAZ MIKROSKOPOWY: A) DLA NIEPRZYLEGANIA (ODRYWANIA) OD PODŁOŻA ELEMENTÓW MIKROSTRUKTURY, B) PROPAGACJI PĘKNIĘĆ W OBECNOŚCI AGLOMERATÓW LUB SAMYCH NANORUREK HNT BIOKOMPOZYTU PLA+5%HNT PO 3 MIESIĄCACH KOMPOSTOWANIA, SEM.....	98
RYS. 5.35 OBRAZ MIKROSKOPOWY DLA DESTRUKCJI POLIMERU PRZEZ NARUSZENIE PODŁOŻA BIOKOMPOZYTU I MOŻLIWOŚĆ LOKOWANIA BAKTERII, MIKROORGANIZMÓW Z GLEBY BIOKOMPOZYTU PLA+5%HNT PO 3 MIESIĄCACH KOMPOSTOWANIA, SEM.....	98
RYS. 5.36 MORFOLOGIA BIOKOMPOZYTÓW: PLA+1%HNT (A-C) I PLA+5%HNT (D-F) PO 1, 2, 3 MIESIĄCACH KOMPOSTOWANIA, TECHNOLOGIA II, SEM.....	99
RYS. 5.37 MORFOLOGIA BIOKOMPOZYTÓW PLA+5%HNT PO 1 MIESIĄCU KOMPOSTOWANIA, TECHNOLOGIA II, SEM	100
RYS. 5.38 MORFOLOGIA BIOKOMPOZYTÓW PLA+1%HNT: A) PO 2 MIESIĄCACH, B) PO 3 MIESIĄCACH KOMPOSTOWANI, TECHNOLOGIA II, SEM	101
RYS. 6.1 ALGORYTM POSTĘPOWANIA PODCZAS KOMPOSTOWANIA W PRYZMIE PRZEMYSŁOWEJ Z AUTORSKIM ZASTOSOWANIEM CUKRÓW ZŁOŻONYCH W CELU POTWIERDZENIA TEORII CUKROWO-BIAŁKOWEJ KONDENSACJI (TECHNOLOGIA RECYKLINGU II Z ZASTOSOWANIEM CUKRÓW ZŁOŻONYCH).....	112

Spis tabel

TAB. 1.1 SCHEMAT UKŁADU MATERIAŁÓW TWORZĄCYCH KOMPOZYTY [139].....	9
TAB. 1.2 PODZIAŁ TYPÓW PLASTOMERÓW NAJCZĘŚCIEJ STOSOWANYCH NA OSNOWĘ KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH [150]	13
TAB. 1.3 SKŁAD CHEMICZNY HALOIZYTU, PROCENTOWY [124]	20
TAB. 2.1 WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI ESTRÓW ORGANICZNYCH (CA I CAB) [33].....	27
TAB. 2.2 WŁAŚCIWOŚCI PLA [33, 127, 101, 137].....	30
TAB. 4.1 BIOKOMPOZYTY PLA/HNT WYTWARZANE W PROCESIE WYTŁACZANIA.....	72
TAB. 4.2 BIOKOMPOZYTY PLA/HNT ORAZ OSNOWA PLA PODDANE PROCESOWI RECYKLINGU PRZEZ KOMPOSTOWANIE W PRYZMIE PRZEMYSŁOWEJ	72
TAB. 4.3 BIOKOMPOZYTY PLA/HNT ORAZ OSNOWA PLA PODDANE ZMODYFIKOWANEMU RECYKLINGOWI PRZEZ KOMPOSTOWANIE W PRYZMIE PRZEMYSŁOWEJ Z ZASTOSOWANIEM CUKRÓW ZŁOŻONYCH.....	72
TAB. 5.1 WYNIKI BADAŃ SKANINGOWEJ KALORYMETRII RÓŻNICOWEJ (DSC) PLA I BIOKOMPOZYTÓW PLA/HNT O RÓŻNYM UDZIALE HNT	74

Streszczenie

Celem pracy było wytworzenie biomateriałów i opracowanie technologii recyklingu organicznego z wykorzystaniem teorii cukrowo-białkowej kondensacji biokompozytów polilaktydowo/haloizytowych. W pracy przedstawiono wytwarzanie kompozytów polimerowych o osnowie z polilaktydu i wzmocnieniu w postaci nanocząstek haloizytowych (1; 2,5; 5% udziału masowego), a także zaproponowano nowy sposób rozkładu wytworzonych biokompozytów. Do tego celu w procesie kompostowania zastosowano dodatek cukrów złożonych w postaci melasy buraczanej. Działanie to oparto na teorii białkowo-cukrowej kondensacji wg Stevensona. Tym samym potwierdzono słuszność tej teorii, bowiem modyfikacja ta przyczyniła się do przyspieszenia procesu kompostowania wytworzonych biomateriałów. Określono parametry przyspieszonego kompostowania określając temperaturę, stopień wilgotności oraz ilościową skalę kwasowości i zasadowości (skala pH) w poszczególnych fazach tego procesu. Ocenę stopnia rozkładu biokompozytów przeprowadzono na podstawie badań fizykochemicznych, mechanicznych i strukturalnych między innymi: lepkościowo-średniego ciężaru cząsteczkowego, twardości, ubytku masy, oceny struktury z wykorzystaniem badań makro i mikroskopowych (SEM). Wskazano wytyczne dotyczące możliwości zastosowania biokompozytów polilaktydowo/haloizytowych (w medycynie i konstrukcjach maszyn).

Wykorzystanie biopolimerów stanowiących alternatywę dla kompozytów o osnowie z polimerów petrochemicznych, poddanych szybkiej degradacji z zastosowaniem dodatku cukrów złożonych przyczyni się do przyspieszenia kompostowania w kompostowniach przemysłowych i ograniczenia kosztów procesu.

Abstract

Technological conditions for the recycling of biocomposites based on the sugar-protein condensation theory

The aim of the paper was creating the biomaterials and developing organic recycling technology with the use of polylactide/halloysite biocomposites sugar-protein condensation theory. This study presents the production of polymer composites with the matrix of polyactic acid and reinforcement in a form of halloysite nanotubes (1; 2,5; 5% mass content), and also proposed a new method of decomposition of the biocomposites produced. For this reason, polysaccharides in a form of beet molasses was added in the composting process. This action is based on Stevenson's theory of sugar-protein condensation. Thus, the validity of this theory was confirmed, as this modification contributed to the acceleration of the composting process of the produced biomaterials. The parameters of accelerated composting were determined by determining the temperature, the degree of humidity and the quantitative scale of acidity and alkalinity (ph scale) in particular phases of this process. The assessment of the degree of decomposition of biocomposites was carried out on the basis of physicochemical, mechanical and structural tests, including: viscosity average molecular weight, hardness, weight loss, structure assessment using macro and microscopic tests (SEM). Guidelines for the possible use of polylactide/halloysite biocomposites (in medicine and machine construction) are indicated.

The use of biopolymers that are an alternative to composites with the matrix made of petrochemical polymers that undergo rapid degradation with the addition of complex sugars, will accelerate composting in industrial composting plants and reduce the cost of the process.